

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roger MARI

Ingénieur E. N. S. I. C.

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy

**1^{re} THÈSE — ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA VITESSE
ET DU MECANISME D'OXYDATION LENTE DU METHANE.**

**2^{me} THÈSE — Proposition donnée par la Faculté : POSSIBILITES D'APPLI-
CATION DU CALCUL ANALOGIQUE EN CINETIQUE
CHIMIQUE.**

Soutenues le 22 Octobre 1960, devant la Commission d'Examen

Président M. E. URION

Examineurs { M. J. BARRIOL
M. M. NICLAUSE
M. M. BONVALET



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UDART & CLÉMENT

Relieurs

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roger MARI

Ingénieur E. N. S. I. C.

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy

**1^{re} THÈSE — ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA VITESSE
ET DU MECANISME D'OXYDATION LENTE DU METHANE.**

**2^{me} THÈSE — Proposition donnée par la Faculté : POSSIBILITES D'APPLI-
CATION DU CALCUL ANALOGIQUE EN CINETIQUE
CHIMIQUE.**

Soutenues le

1960, devant la Commission d'Examen

Président M. E. URION

Examineurs { M. J. BARRIOL
M. M. NICLAUSE
M. M. BONVALET

THÈSE

Faculté des Sciences de Paris

Région (MARI)



UNIVERSITE DE NANCY -- FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. URION
Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE,
LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, CODEMENT,
DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON,
LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie biologique	FAIVRE	Physique appliquée
DELSARTE	Analyse supérieure	AUBRY	Chimie minérale
REMY	Zoologie	COMOLET	Mécanique physique
ROUBAULT	Géologie	DUVAL	Chimie
VEILLET	Biologie animale	COPPENS	Radiogéologie
ECHEVIN	Botanique	FRUHLING	Physique
WAHL	Chimie org. ind.	LIONS	M. M. P.
BARRIOL	Chimie théorique	SUHNER	Physique expériment.
BIZETTE	Physique	HILLY	Géologie
GUILLIEN	Electronique	LE GOFF	Génie chimique
GIBERT	Chimie physique	CHAPON	Chimie biologique
HERVE	Calcul diff. et int.	HEROLD	Chimie industrielle
LEGRAS	Mécan. rationnelle	SCHWARTZ	Exploitation minière
DAVID	Chimie organique	MALAPRADE	Chimie
BOLFA	Minéralogie	MANGENOT	Phytopathologie
NICLAUSE	Chimie générale	GAYET	Physiologie

MAITRES DE CONFERENCES

MM.

WERNER	Botanique	BONVALET	Mécanique appliquée
GARNIER	Agronomie	BASTICK	Chimie
BRUHAT	Math. générales	RENARD	Phys. théor. et nucl.
HADNI	Physique	CONDE	Zoologie
Mme ROIZEN	Physique	GOSSE	Génie chimique
REGNIER	Physico-chimie	CHAMPIER	Physique
KERN	Minéralogie	GAY	Chimie biologique
WEPPE	Minéral. appliquée	CLIN	Stratigraphie et
LERMUSIAUX	Physique		Paléontologie
BERNARD	Géologie	N.	Géologie
ARAGNOL	Mathématiques (prop.)	PIERRET	M. de C. Adjoint

Secrétaire : M. LAPOINTE

Le présent travail a été commencé en 1955 sous la direction de Monsieur le Professeur LETORT qui n'a ensuite jamais cessé de porter à nos travaux une bienveillante attention et nous l'en remercions respectueusement.

Monsieur le Professeur NICLAUSE, dans le laboratoire duquel les recherches ont été ensuite exécutées, nous a prodigué conseils et directives, nous faisant bénéficier de sa grande expérience personnelle et nous ne saurions assez le remercier ici pour le concours qu'il nous a apporté.

Nous devons aussi remercier Monsieur le Doyen URION d'avoir bien voulu assurer la présidence de notre jury d'examen et Monsieur le Professeur BARRIOL d'avoir accepté de faire partie de notre jury et de nous avoir fait bénéficier de l'aide du Centre de 3ème Cycle de Chimie Physique qu'il dirige. Nous remercions également Monsieur BONVALET, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, d'avoir bien voulu nous permettre de réaliser notre deuxième thèse et de s'y être intéressé.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur WAHL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour les facilités qui nous ont été accordées par l'Ecole au cours de nos travaux.

Une grande partie de ce travail n'aurait pu être réalisée sans le concours de Monsieur DZIERZYNSKI, Chimiste-Adjoint au C. N. R. S. et nous ne saurions assez le proclamer et l'en remercier.

Nous n'oublierons pas le concours que nous a apporté le personnel technique et administratif de l'E. N. S. I. C. et du laboratoire pour la réalisation matérielle de ce travail, et aussi, ce que nous devons à nos camarades du laboratoire et nous les en remercions bien vivement.

Enfin nous n'omettrons pas de remercier le C. N. R. S. et le CERCHAR pour l'aide matérielle que ces organismes nous ont procurée. En particulier nous exprimons notre profonde reconnaissance à Messieurs CHERADAME et LETORT, Directeurs Généraux du CERCHAR, pour nous avoir notamment permis de disposer de précieuses traductions de textes russes.

Septembre 1960

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	0.

1ERE PARTIE : La théorie du branchement dégénéré et son application à la réaction d'oxydation lente du méthane pur dans un réacteur en pyrex ou en silice.

<u>Chapitre 1</u> : Première représentation (Semenov)	I, 1.
<u>Chapitre 2</u> : Deuxième représentation (Enikolopyan)	I. 10.
<u>Chapitre 3</u> : Nouvel essai de représentation	I. 18.

2EME PARTIE : Mise en évidence et étude d'un nouveau facteur auto-accélérateur dans l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex ou en silice

<u>Chapitre 1</u> : Etude expérimentale de l'influence accélétratrice du formaldéhyde sur l'oxydation lente du méthane	II.2.
<u>Chapitre 2</u> : Etude de l'effet accélérateur de l'eau	II.14.
<u>Chapitre 3</u> : Interprétation et discussion	II.22.

3EME PARTIE : Proposition d'un mécanisme pour la réaction d'oxydation lente du méthane vers 450 - 500 °

<u>Chapitre 1</u> : Mécanisme proposé	III. 3.
<u>Chapitre 2</u> : Allure auto-accélérée et formation de H_2O_2	III. 6.
<u>Chapitre 3</u> : Conséquences cinétiques directes du mécanisme	III. 13.
<u>Chapitre 4</u> : Confrontation à l'expérience	III. 27.
<u>Chapitre 5</u> : Discussion	III. 36.
<u>Chapitre 6</u> : Comparaison du mécanisme proposé aux schémas avancés antérieurement	III. 47.

<u>CONCLUSIONS</u>		C.1
<u>ANNEXE I</u>	Le développement des calculs de la première partie	A.I
<u>ANNEXE II</u>	Etude comparée des divers résultats expérimentaux	A.II
<u>ANNEXE III</u>	Méthodes expérimentales	A.III
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		

°
° °
°

I N T R O D U C T I O N

Le présent travail cherche à apporter une contribution à l'étude théorique et expérimentale de la vitesse et du mécanisme d'oxydation lente du méthane vers 450 - 500° C.

Cette réaction présente un double intérêt :

a) du point de vue scientifique, l'oxydation lente du méthane est considérée comme un exemple classique de réaction en chaînes à branchement dégénéré ;

b) du point de vue pratique, dans l'oxydation lente du méthane il se forme intermédiairement de petites quantités de formaldéhyde, substance intéressante que divers auteurs (notamment des auteurs russes) ont cherché à préparer industriellement, dans des conditions économiques acceptables, à partir du méthane.

Ces deux points de vue sont évidemment liés et c'est précisément sur la base de travaux scientifiques du laboratoire de SEMENOV que l'Union Soviétique semble avoir réalisé une unité industrielle de production de formol au départ de gaz naturel. (¹¹/_n) .

Cette importance considérable de la réaction d'oxydation lente du méthane justifie les nombreuses et difficiles recherches, qui, depuis le début du siècle, se proposent d'élucider le mécanisme de cette réaction.

Depuis l'époque (1955) à laquelle nous avons commencé nos propres recherches, divers travaux sur le même sujet ont été effectués par ailleurs. Il ne nous paraît donc pas inutile de dépeindre tout d'abord schématiquement l'état du problème en 1955, puis d'indiquer quel était le but de nos recherches et comment elles se sont déroulées.

...

ETAT DU PROBLEME EN 1955

L'étude de la vitesse et du mécanisme d'oxydation lente du méthane vers 450 - 500° C avait déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux dont on peut trouver une revue d'ensemble chez LEWIS et VON ELBE (¹/_{II}) ou dans la thèse de VANPEE (³/_{II}). La plupart de ces recherches avaient été effectuées dans un réacteur en pyrex ou en silice et, dans ces conditions, les caractéristiques suivantes (d'ailleurs confirmées par nos propres expériences) avaient été mises clairement en évidence :

a) l'équation stoechiométrique principale s'écrit :



ce qui permet de suivre la réaction manométriquement par la méthode statique (puisque'il y a augmentation du nombre de molécules gazeuses) ; en outre, on trouve de petites quantités d'autres produits, en particulier de formaldéhyde ;

b) la réaction a une allure auto-accélérée : la vitesse $w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt}$ est tout d'abord très faible puis elle augmente assez brutalement et atteint une valeur maximum, que nous désignerons par w_{max} (cf. fig. 1) ; nous appellerons "période d'induction" le temps t_0 défini graphiquement sur la courbe de la figure 1 ;

c) la concentration du formaldéhyde augmente tout d'abord en fonction du temps, puis atteint une valeur maximum (0,2 à 0,4 % de CH_4), obtenue à peu près au moment où la vitesse d'oxydation du méthane est maximum ; l'avancement de la réaction est alors faible.

- d) lorsque le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ du réacteur augmente, w_{max} diminue et t_0 augmente ; au contraire, l'addition de gaz inerte accélère la réaction ; enfin, la vitesse d'oxydation du méthane est modifiée, lorsqu'on fait subir certains traitements (avec H F par ex.) à la paroi du réacteur ou encore lorsqu'on y effectue certains dépôts (K Cl par ex.).

Les auteurs considéraient généralement le formaldéhyde comme un produit intermédiaire d'oxydation du méthane ; de plus, cet aldéhyde était rendu responsable de l'allure auto-accélérée de la réaction, en accord d'ailleurs avec le fait que l'addition de petites quantités de formaldéhyde aux réactifs (méthane et oxygène) accélère la réaction à son début.

Les auteurs étaient généralement d'accord pour reconnaître à l'oxydation lente du méthane les caractères d'une réaction en chaînes à branchement dégénéré (SEMENOV 1935) et pour rendre le formaldéhyde responsable de ce branchement dégénéré. En outre la rupture des chaînes était supposée avoir lieu à la paroi (en pyrex ou en silice) du réacteur ; en effet, une augmentation du rapport surface/volume de celui-ci entraîne une diminution de la vitesse réactionnelle, tandis que l'addition de gaz inerte accélère la réaction.

Mais, en 1955, un certain nombre de questions restaient posées, en particulier les suivantes :

- a) des difficultés de reproductibilité avaient été signalées par les auteurs ; elles se retrouvent à propos de beaucoup d'autres réactions et nous avons pensé que ce problème méritait d'être étudié ;

...

de plus, comme nous le verrons plus en détail au cours de notre exposé, certains désaccords subsistaient entre les résultats expérimentaux de divers auteurs ;

b) nous avons remarqué qu'on se heurtait à des difficultés sérieuses si l'on cherchait à préciser les choses à l'aide de la théorie du branchement dégénéré sous la forme originale proposée par SEMENOV en 1935 ;

c) si l'accord était réalisé en ce qui concerne le type de mécanisme (en chaînes, à branchement dégénéré et rupture à la paroi) impliqué dans l'oxydation lente du méthane, par contre on discutait encore la nature exacte des processus élémentaires.

°
° °

OBJET DU PRESENT TRAVAIL ET PLAN DE L'EXPOSE.

Notre travail cherche à répondre aux questions qui restaient ainsi posées en 1955.

I - Dans une première étape, nous avons cherché à aménager la théorie de SEMENOV pour la rendre compatible avec les faits expérimentaux observés dans un réacteur en pyrex ou en silice. Une recherche semblable était conduite simultanément en Russie par ENIKOLOPYAN ($\frac{7}{11}$). Un examen approfondi de la représentation proposée par ENIKOLOPYAN en 1956 - 1957 nous a fait apparaître un point important de désaccord avec l'expérience. Cependant, en aménageant quelque peu cette représentation, on pourrait faire disparaître ce désaccord.

...

L'exposé et la discussion de ces théories font l'objet de la première partie de notre rédaction.

II - De nouvelles expériences nous ont permis de mettre en évidence et d'étudier un nouveau facteur de la réaction d'oxydation lente du méthane, dans un réacteur en pyrex ou en silice. Nous avons alors pu comprendre pourquoi on rencontre des difficultés de reproductibilité dans l'étude de cette réaction.

L'exposé de ces nouveaux résultats expérimentaux, leur interprétation et leur discussion font l'objet de la seconde partie de notre travail.

III - Dans la troisième partie, on propose et on discute un mécanisme détaillé d'oxydation lente du méthane, en tenant compte des résultats acquis dans ce travail et des observations faites par les divers auteurs ; on envisage alors également les cas de réacteurs autres que ceux en pyrex ou en silice.

En outre des travaux d'ENIKOLOPYAN, d'autres études sur la question sont parues au cours de l'exécution du présent travail (1955 - 1960) ; nous en tiendrons compte au fur et à mesure du développement de notre sujet.

L'essentiel des résultats et des conclusions du présent travail a été exposé devant la Section de Nancy de la Société Chimique de France les 17 Décembre 1959 et 30 juin 1960 (27, 28, 29).

°
° °
...

REMARQUES PRELIMINAIRES.

1 - Le premier problème qui s'est posé à nous était de maîtriser l'irreproductibilité des résultats. Il fallait disposer pour cela d'une méthode simple à mettre en oeuvre donnant donc la possibilité de réaliser un grand nombre d'expériences et permettant de déterminer, en une seule manipulation une courbe cinétique complète.

Nous avons choisi la méthode statique manométrique, qui, comme nous l'avons vu, était applicable ici, parce qu'elle répondait mieux à ces exigences que d'autres méthodes plus puissantes par ailleurs. Notons toutefois que nous avons parfois procédé à des dosages de formaldéhyde.

2 - Dans ce travail, nous nous sommes surtout attachés à étudier la réaction jusqu'au moment où la vitesse maximum est atteinte, c'est-à-dire à des avancements pratiquement négligeables.

3 - Dans les 1ère et 2ème parties de notre travail, nous avons adopté la méthode symbolique de l'Ecole russe pour représenter la réaction en chaînes. En effet, dans cette méthode il n'est pas nécessaire d'identifier les processus élémentaires, seuls important leurs types, qu'il convenait de préciser, avant de chercher à les expliciter.

Lorsque les phénomènes essentiels concernant l'oxydation lente du méthane nous ont paru mis en évidence, nous avons cherché à préciser la nature des porteurs de chaînes et des actes élémentaires du mécanisme (3ème partie).

1 ère P A R T I E

LA THEORIE DU BRANCHEMENT DEGENERE

ET SON APPLICATION

A LA REACTION D' OXYDATION LENTE

DU METHANE PUR

DANS UN REACTEUR EN PYREX OU EN SILICE

C H A P I T R E I

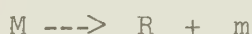
*
* *
*

P R E M I E R E R E P R E S E N T A T I O N (SEMENOV)

A - LA REACTION EN CHAINESI - Définition

On a été amené à considérer qu'un certain nombre de réactions se produisent de la manière suivante :

- Lors d'un premier stade une réaction difficile et rare donne naissance à des radicaux libres R qui n'étant pas saturés chimiquement sont très actifs. C'est le processus d'initiation :



- Ces radicaux R peuvent réagir sur les molécules des réactifs, conduisant à un produit de la réaction et à un nouveau radical R', lequel entre à son tour en réaction pour redonner R :



et ainsi de suite.

Ce processus, caractéristique de la réaction en chaînes se nomme la propagation.

- Si rien d'autre ne se produisait il suffirait que soit apparu un radical pour que toutes les molécules M réagissent. En réalité il arrive que le radical R disparaisse par réaction avec un autre radical ou à la paroi (ce dernier

cas étant précisément celui de l'oxydation du méthane). Ce processus s'appelle la rupture.

Les radicaux R et R' sont des porteurs de chaînes. Le nombre moyen de réactions de propagations qui se déroulent au départ d'un radical s'appelle la longueur de chaîne.

Bien entendu nous avons schématisé à l'extrême, donnant un exemple théorique particulièrement simple ; notre but n'est pas d'ailleurs d'étudier la réaction en chaîne dans son ensemble, mais nous avons cru bon de rappeler au départ ces notions et ces notations.

II - Variation de la vitesse au cours du temps.

Lorsqu'on étudie une réaction, la première des démarches que l'on effectue normalement est de chercher comment sa vitesse évolue au cours du temps. On peut alors essayer de comparer les résultats de l'expérience avec ceux que laisse prévoir le calcul.

Soit n la concentration des radicaux libres qui existent à l'instant t ; la vitesse w s'écrit :

$$w = \frac{n (1 - \beta)}{\Delta t}$$

Δt étant le temps moyen nécessaire pour qu'un radical libre réagisse et β la probabilité qu'il a de s'engager dans un processus de rupture. D'autre part si w_0 est la vitesse d'apparition des radicaux libres lors du processus d'initiation on a :

$$\frac{dn}{dt} = w_0 - \frac{\beta n}{\Delta t}$$

Lorsque l'état stationnaire est atteint $\frac{dn}{dt} = 0$ d'où

$$n = \frac{w_0 \Delta t}{\beta}$$

donc

$$w = \frac{w_0 (1 - \beta)}{\beta}$$

Lorsque le temps s'écoule la concentration des réactifs diminue puisqu'ils se consomment. On a supposé que les radicaux disparaissaient avec une probabilité indépendante de n puisqu'on a écrit leur vitesse de disparition égale à $\frac{\beta n}{\Delta t}$. Cela est justifié parce que, nous l'avons vu, les radicaux sont supposés disparaître à la paroi. Mais s'il en est ainsi β ne dépend pas, à priori, du temps. Par ailleurs w_0 ne peut que diminuer lorsque les réactifs se consomment de sorte qu'une fois l'état stationnaire de la concentration des radicaux atteint, la vitesse de la réaction ne saurait que diminuer.

III - Le phénomène "période d'induction".

Pourtant dans de nombreuses réactions, la vitesse augmente au cours d'une expérience, et cela peut demander parfois un temps de l'ordre de 1 heure. On dit que la réaction possède une période d'induction. On dit aussi qu'elle est auto-accélérée.

Ces réactions auto-accélérées ont en général, par ailleurs, les caractères de réactions en chaînes. Or l'état stationnaire de la concentration des radicaux s'établit généralement en quelques fractions de seconde, de sorte qu'un phénomène, dont nous n'avons pas encore tenu compte, doit intervenir. C'est ainsi que l'on introduit la notion de branchement. On admet pour cela qu'une nouvelle possibilité est offerte au radical libre : réagir avec une probabilité δ en donnant 2 radicaux libres, selon :



...

La chaîne est alors dite "branchée".

Dans ces conditions

$$\frac{dn}{dt} = w_0 - \frac{\beta n}{\Delta t} + \frac{\Sigma n}{\Delta t}$$

et si Σ est plus grand que β , $\frac{dn}{dt}$ augmente constamment : il n'y a plus d'état stationnaire, la vitesse, proportionnelle à n , augmente elle aussi; l'allure de la réaction devient explosive.

Mais les réactifs se consomment de sorte qu'il peut arriver malgré tout que la vitesse atteigne un maximum.

Mais, là encore, le temps nécessaire pour parvenir à ce maximum de vitesse est nécessairement très faible si on admet que les porteurs de chaînes sont des radicaux dont la durée de vie est faible. Pour donner une explication valable il faut qu'une des particules R qui apparaissent lors du branchement soit une molécule, peu stable peut-être, mais d'une durée de vie très grande par rapport à celle d'un radical.

Dans ces conditions on dit que le branchement est dégénéré.

B - LA NOTION DE BRANCHEMENT DEGENERÉ.

Nous venons de voir qu'il y a branchement dégénéré lorsqu'un des produits de la réaction est une molécule relativement peu stable qui réagit un certain temps après sa formation, pour donner naissance à de nouveaux radicaux, donc, selon une nouvelle réaction d'initiation que nous qualifions de secondaire par opposition à l'initiation primaire qui est un processus analogue mais qui s'effectue au départ des réactifs eux-mêmes.

...

Cette notion d'initiation secondaire permet d'approcher de plus près la réalité physique : les réactifs seuls donnent des radicaux par initiation primaire mais, lorsque l'intermédiaire responsable du branchement dégénéré s'est formé, la concentration en radicaux et, de ce fait, la vitesse augmentent.

Il existe évidemment bien des modalités pour un tel schéma. Il peut arriver par exemple, que le produit responsable du branchement soit un des produits finals qui donne une réaction subsidiaire conduisant à des radicaux. Nous retiendrons, pour le calcul la notion d'initiation secondaire plutôt que celle de durée de vie de l'intermédiaire responsable du branchement dégénéré.

Dans ce qui suivra nous admettrons que le formaldéhyde est, dans le cas de l'oxydation lente du méthane, le produit responsable du branchement dégénéré. Cette hypothèse est établie sur des bases expérimentales qui seront examinées dans la deuxième partie. De toutes façons les raisonnements conduits d'abord sont valables même si un autre produit était responsable du branchement dégénéré. Ils supposent seulement qu'un seul corps est responsable de l'auto-accélération.

I - Les équations générales.

On va supposer que le formaldéhyde est responsable d'un branchement dégénéré ; sa concentration sera notée x . On admettra que la durée de vie des radicaux est très faible est que, de ce fait, l'état stationnaire relatif à leur concentration est immédiatement atteint, ce que nous écrirons

$$\frac{dn}{dt} = 0.$$

On travaillera toujours à faible avancement et on admettra que la consommation des réactifs n'intervient pas.

...

Nous utiliserons les notations introduites plus tard par ENIKOLOPYAN (7) pour nous permettre de comprendre plus facilement les calculs que nous effectuerons ultérieurement.

a) Concentration en centres actifs.

Les radicaux qui existent dans le milieu propagent une réaction en chaînes. Leur concentration globale est désignée par n .

Cette concentration est stationnaire. On a :

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + hx - gn = 0 \quad (1)$$

car :

Les centres actifs apparaissent .

- par initiation primaire, et cela avec la vitesse

w_0 ;

- par initiation secondaire, avec une vitesse proportionnelle à la concentration x du formaldéhyde.

Ils disparaissent, lors d'une réaction de rupture, avec une vitesse proportionnelle à leur concentration.

Dans la suite des calculs on va être amené à intégrer l'équation précédente ; on supposera donc que la constante de proportionnalité g ne dépend ni du temps, ni de n , ce qui revient à supposer en particulier que les centres actifs ne disparaissent pas par un processus biparticulaire.

b) La vitesse globale de la réaction définie comme étant la vitesse de consommation du méthane, est proportionnelle à la concentration en centres actifs :

$$w = an \quad (2)$$

c) La concentration du produit responsable du branchement dégénéré augmente selon la loi :

...

$$\frac{dx}{dt} = an - hx \quad (3)$$

ce qui exprime :

- que le formaldéhyde apparaît avec une vitesse égale à celle de consommation du méthane, donc qu'il est un intermédiaire obligé entre le méthane et les produits finals,
- qu'il disparaît uniquement par le processus de branchement dégénéré,

II - Le calcul de la vitesse de réaction.

On tire n, en fonction de x, de l'équation (I), on en porte la valeur dans l'équation (3) qui s'intègre alors facilement, ce qui conduit à exprimer x en fonction du temps, d'où n par (1) et w par (2). Deux cas sont possibles :

- a) si g est plus petit que a on aboutit à une expression de la forme :

$$w = A + B (e^{mt} - 1)$$

- b) si g est plus grand que a on est conduit à :

$$w = A + B (1 - e^{-mt})$$

Dans ces expressions A, B et m sont positifs.

Dans le second cas la vitesse tend bien vers une limite puisqu'elle augmente de A à A + B. Dans le premier, elle part bien de A mais elle augmente indéfiniment et l'existence d'une vitesse maximum ne pourrait être due qu'à la consommation des réactifs. Au début, lorsqu'on peut négliger cette consommation des réactifs, la variation de la vitesse est, d'après cette expression, exponentielle.

III - Confrontation avec l'expérience.

Les courbes qui représentent la vitesse de la réaction, dans ces deux cas, sont schématisées fig. 2 (a et b).

Expérimentalement on a toujours en début de réaction l'aspect de la courbe a, c'est-à-dire une croissance que l'on peut admettre exponentielle.

Cependant, très rapidement, alors que les réactifs sont à peine consommés, pour des avancements de l'ordre de 1 à 2 %, la vitesse devient à peu près constante et le demeure durant une grande partie de la réaction. La courbe c, tracée également fig. 2, donne une idée de ce que l'on obtient ainsi expérimentalement. Tout se passe en quelque sorte comme si on avait le type a au début de la réaction et, très rapidement, le type b.

La confrontation n'est donc pas satisfaisante.

IV - Hypothèse selon laquelle le formaldéhyde ne disparaîtrait pas uniquement par le processus de branchement.

Les équations générales (I) et (2) supposaient que les molécules de formaldéhyde disparaissaient uniquement par le processus de branchement dégénéré ce qui nous avait permis d'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = an - hx$$

Rien ne nous oblige à admettre qu'il en soit ainsi. Plus généralement on pourrait écrire :

$$\frac{dx}{dt} = an - h'x$$

avec $h' > h$.

On exprime ainsi qu'une partie seulement des molécules de formaldéhyde, donnent, en disparaissant, naissance à des radicaux.

...

Lorsqu'on introduit cette hypothèse, on aboutit aux deux conclusions suivantes :

- 1 - On ne change pas la forme générale des expressions précédentes. Mais les conditions pour passer d'un des deux cas à l'autre sont maintenant :

1er cas : a plus grand que $g \frac{h'}{h}$

2ème cas : a plus petit que $g \frac{h'}{h}$

Comme h' est nécessairement plus grand que h , le 2ème cas devient plus fréquent ; autrement dit on tend à rencontrer davantage de courbes du type b avec état stationnaire. C'est tout à fait normal, puisque l'intermédiaire responsable du branchement dégénéré pouvant maintenant disparaître d'une autre manière il a moins tendance à s'accumuler et à conférer à la réaction une allure "explosive".

- 2 - Malgré tout, les faits expérimentaux échappent encore absolument à l'explication : en effet, une courbe du type c de la fig. 2 présente une caractéristique qui la différencie totalement des courbes a et b : c'est un point d'inflexion (qui devrait nous l'avons vu être expliqué par consommation des réactifs, ce qui n'est pas possible ici). Il faut trouver en fait une explication qui rende compte de ce point d'inflexion sans faire intervenir la consommation des réactifs.

°
° °
°

...

C H A P I T R E II

*
* *
*

D E U X I E M E R E P R E S E N T A T I O N

(ENIKOLOPYAN)

Nous venons de voir que le caractère expérimental essentiel des courbes $w(t)$ est l'existence d'un point d'inflexion pour un avancement négligeable. On peut dire que dans sa première partie une telle courbe est apparentée à une courbe du type a, tandis qu'après le point d'inflexion elle ressemble à une courbe du type b. Autrement dit tout se passe comme si dans la première partie on avait une probabilité de branchement supérieure à la probabilité de rupture et si ensuite l'inverse se produisait.

Cela revient à dire qu'une explication pourrait être fournie si :

- g augmentait au cours du temps, ce qui pourrait par exemple résulter du fait que cette constante soit en réalité proportionnelle à n , auquel cas les ruptures seraient homogènes, ce qui nous le savons n'est certainement pas vrai ici.

- ou bien si la probabilité de branchement diminuait.

...

Il faudrait donc admettre que les molécules de formaldéhyde qui sont de plus en plus nombreuses donnent, relativement, de moins en moins de branchements. Il faudrait pour cela que le terme $h'x$ introduit plus haut augmente, au cours du temps, plus vite que x . Il faudrait que h' soit fonction du temps, ce qui se produirait par exemple s'il était proportionnel à n ou à x . Le cas où l'on aurait $h' = bn$ nous amènerait alors à considérer que la vitesse de disparition du formaldéhyde serait bnx , donc qu'il disparaîtrait selon une réaction en chaînes.

On voit donc comment, par la comparaison des courbes des types a et b construites précédemment avec les courbes $w(t)$ expérimentales, on est amené à penser qu'un type d'explication capable de rendre compte de la présence d'un point d'inflexion dans les courbes $w(t)$ revient à émettre l'hypothèse à priori fort raisonnable de la disparition du formaldéhyde lors d'un processus en chaînes.

A - LA REPRESENTATION D'ENIKOLOPYAN.

En 1956 - 1957 ENIKOLOPYAN (⁷/_{II}) avait précisément donné une représentation mathématique d'une théorie selon laquelle on admet que le formaldéhyde disparaît en s'oxydant par une réaction en chaînes. Une telle hypothèse avait d'ailleurs été envisagée d'autres manières par des chercheurs comme NORRISH (²⁵/_{II}) ; de plus elle est justifiée par le fait que l'oxydation du formaldéhyde a été reconnue, par d'autres auteurs, dans d'autres conditions il est vrai, comme une réaction en chaînes, par exemple (¹³/_{II}, ¹⁷/_{II}) (voir aussi ¹/_{II} et ³/_{II}).

On admet donc désormais que l'oxydation du

...

méthane en formaldéhyde et l'oxydation ultérieure de ce dernier en produits finals relèvent toutes deux de mécanismes en chaînes.

Nous écrivons alors, avec ENIKOLOPYAN que le formaldéhyde disparaît avec une vitesse proportionnelle :

- à sa concentration, x
- à celle des centres actifs, n .

Les équations générales deviennent alors :

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + hx - gn \quad (1)$$

$$w = an \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = ax - bnx \quad (3)$$

Afin d'intégrer ces équations sans encombrer les calculs de coefficients compliqués, nous allons effectuer les changements d'unités suivants :

$$X = \frac{h}{a} x$$

$$T = \frac{bw_0}{g} t$$

$$N = \frac{g}{w_0} n$$

$$\Theta = \frac{g}{aw_0} w$$

et nous poserons en outre :

$$\alpha' = \frac{ah}{bw_0}$$

Dans ces conditions on est conduit à .

$$\Theta = 1 + \alpha \cdot \frac{e^{(1+\alpha) \cdot T} - 1}{e^{(1+\alpha) \cdot T} + \alpha}$$

Cette équation relie un temps et une vitesse sans dimensions.
Le calcul montre que la dérivée seconde de Θ s'annule lorsque :

$$e^{(1+\alpha) \cdot T} = \alpha$$

$$\text{donc } T = \frac{\frac{L}{h} \alpha}{1 + \alpha}$$

Si la dérivée seconde de Θ s'annule pour une certaine valeur de T , cela revient à dire que la dérivée seconde de la vitesse s'annule pour une certaine valeur de t .

C'est précisément la condition que doit remplir une représentation valable comme nous l'avons montré précédemment. La représentation d'ENIKOLOPYAN, sous ce point de vue, est donc satisfaisante.

B - ETUDE MATHEMATIQUE DE LA REPRESENTATION D'ENIKOLOPYAN.

Le calcul montre (voir annexe I) que l'on peut déterminer le paramètre α selon deux procédés différents :

- d'après la forme des courbes;
- d'après la concentration stationnaire en intermédiaire responsable du branchement dégénéré.

En effet pour caractériser une courbe expérimentale, représentant la pression du système (v , Annexe 3 : procédés expérimentaux) en fonction du temps, nous nous servons de deux grandeurs :

...

$w_{\max}$ vitesse maximum de la réaction au cours d'une manipulation (v. fig. 1)

t_0 temps défini par l'intersection de l'axe des temps avec la tangente de pente maximum.

Le premier procédé de calcul nous conduit à tracer, pour une certaine valeur du couple $w_{\max}$, t_0 , la famille de courbes correspondant à toutes les valeurs du paramètre α . La comparaison avec la courbe expérimentale donne une idée de la valeur de α .

Le second procédé conduit à l'expression suivante :

$$\log \alpha = \frac{w_{\max} t_0}{2,3 x_{\max}}$$

dans laquelle $x_{\max}$ représente la concentration maximum en intermédiaire responsable du branchement dégénéré, au cours de la manipulation envisagée.

Sens physique de α :

Le paramètre α s'écrit $\frac{h_a}{bw_0}$

Lorsque la réaction est à son équilibre, au moment où la vitesse est maximum, c'est-à-dire lorsque $dx/dt = 0$,

α représente le rapport de la vitesse du processus d'initiation secondaire h_a/b à la vitesse de l'initiation primaire w_0 .

α représente donc en quelque sorte l'efficacité du branchement. Pour que l'on puisse expliquer une allure de réaction selon laquelle la vitesse initiale est négligeable devant la vitesse maximum il est nécessaire que α soit

grand devant I. On supposera dans tout ce qui suit qu'il en est bien ainsi.

C - CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE.

Les deux calculs faits précédemment pour déterminer C' sont indépendants ; ils conduisent à des valeurs de α qui doivent être identiques si la théorie représente vraiment les faits expérimentaux.

Nous avons donc là un critère pour juger de la validité de cette représentation. Nous avons appliqué le calcul aux résultats du travail effectué par ENIKOLOPYAN et al. (8). Nous sommes ainsi amenés à déterminer, pour l'expérience rapportée par la courbe I de la fig. 5 de leur travail, les valeurs suivantes

d'après la forme des courbes $\log \alpha = 3$

d'après la concentration en

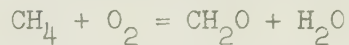
formaldéhyde à l'équilibre $\log \alpha = 14$

Cette différence de 11 unités entre les deux logarithmes est bien au delà de ce qu'on pourrait attribuer aux erreurs expérimentales qu'on pourrait à la rigueur rendre responsables d'un écart de 2 à 3 unités au grand maximum.

Nous devons donc conclure de ces calculs qui précisons le sont appliqués aux propres résultats expérimentaux d'ENIKOLOPYAN, que la théorie établie par cet auteur ne rend pas compte de tous les faits expérimentaux.

Remarques : Pour effectuer nos calculs nous avons tenu compte du fait que si $w(t)$ est une vitesse de disparition du méthane nous déterminons expérimentalement des vitesses de variation de pression :

- il convient donc, lorsqu'on compare les courbes théoriques à celles obtenues expérimentalement, d'ajouter à l'ordonnée de chaque point de celles-ci une correction tenant compte du fait qu'une partie du méthane est consommée, sans augmentation de pression, selon l'équation de réaction :



- On mesure en outre des variations de pression selon l'équation stoechiométrique



qui montre que lorsqu'on mesure une augmentation de pression de p on a en réalité consommé $2p$ de méthane. Lorsqu'on considère la formule qui relie

α à la vitesse maximum il faut donc tenir compte du fait que celle-ci est la vitesse de consommation du méthane, c'est-à-dire deux fois la vitesse maximum d'augmentation de pression.

CONCLUSION :

La représentation d'ENIKOLOPYAN suppose que le formaldéhyde, intermédiaire responsable du branchement dégénéré disparaît principalement par attaque par des radicaux et accessoirement pour donner un branchement dégénéré. Néanmoins cette source de radicaux libres que constitue ce branchement est beaucoup plus importante que celle que représente l'initiation directe aux dépens du méthane, ce qui explique l'allure nettement auto-accélérée de la réaction.

Avec une telle représentation l'allure des courbes

...

$\Delta p(t)$ est expliquée, en ce sens que l'on peut rendre compte du point d'inflexion des courbes $w(t)$ qui en dérivent. Cependant on est amené à penser que la relation qui existe entre la forme des courbes et la concentration stationnaire en formaldéhyde n'est pas satisfaisante. Nous allons examiner cette contradiction au cours du chapitre suivant.

°
° °
°

C H A P I T R E I I I

*
* *
*

N O U V E L E S S A I D E R E P R E S E N T A T I O N

A - LE SENS PHYSIQUE DE L'APPROXIMATION D'ENIKOLOPYAN.

Nous avons montré que si on calcule α par la relation

$$\log \alpha = \frac{w_{\max} \tau_0}{2,3 x_{\max}}$$

On trouve une valeur beaucoup plus grande que celle qui rend compte de la forme des courbes $w(t)$. On peut se demander si ceci ne voudrait pas dire que la concentration stationnaire en formaldéhyde ($x_{\max}$) est trop petite par rapport à celle qui serait compatible avec la forme des courbes $w(t)$. Autrement dit on peut se demander si le formaldéhyde ne disparaît pas de façon notable par d'autres processus que ceux impliqués dans le calcul d'ENIKOLOPYAN.

En effet celui-ci en écrivant :

$$\frac{dx}{dt} = a_n - b_n x$$

...

suppose :

- que la vitesse de consommation du formaldéhyde par le processus de branchement, c'est-à-dire hx , est négligeable devant sa vitesse de consommation par une réaction en chaînes, soit bnx : les chaînes d'oxydation du formaldéhyde sont longues.
- qu'il ne disparaît pas notablement par un processus moléculaire supplémentaire.

Nous avons repris les calculs d'ENIKOLOPYAN en abandonnant, à priori, ces deux hypothèses.

B - EXAMEN DE CE NOUVEL ESSAI DE REPRESENTATION.

Tenir compte de ces nouvelles possibilités de consommation du formaldéhyde revient à introduire un terme $-h'x$ dans l'expression donnant $\frac{dx}{dt}$. En effet $h'x$ représente alors la somme des vitesses de consommation du formaldéhyde par le processus de branchement (vitesse hx) et par un processus moléculaire éventuel. h' est donc forcément supérieur ou égal à h .

Les équations deviennent dans ces conditions

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + hx - gn = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = an - bnx - h'x$$

$$w = an$$

On peut alors démontrer (annexe 1) que, en gardant les mêmes notations que précédemment on arrive à l'expression :

$$\theta = 1 + \alpha K \frac{e^{K\alpha T} - 1}{e^{K\alpha T} + \alpha K^2}$$

dans laquelle $K = I - \frac{gh'}{ah}$

...

Les calculs sont conduits en annexe ; ils supposent que non seulement α est grand devant I mais que αK^2 l'est aussi.

Cette expression est alors assez analogue à celle que nous avons obtenu avec ENIKOLOPYAN.

En introduisant ce paramètre supplémentaire K nous faisons disparaître l'écart noté précédemment entre les deux valeurs de α .

En effet, comme nous le montrons en annexe, nous sommes amenés :

- par la comparaison de la courbe expérimentale avec un réseau de courbes théoriques à estimer $\log K^2 \alpha$, ce qui dans les expériences d'ENIKOLOPYAN et al. rapportées plus haut conduit à $\log K^2 \alpha = 3$
(ce calcul est absolument identique à celui qui avait été effectué au chapitre précédent mais $K^2 \alpha$ remplace α).

- Par ailleurs la relation :

$$x_{\max} = \frac{w_{\max}^t t_0}{2,3 \log \alpha}$$

établie précédemment, devient ici :

$$\frac{a}{b} = \frac{w_{\max}^t t_0}{2,3 \log K^2 \alpha} \quad (1)$$

et se ramène bien à la précédente si K est égal à I puisque on avait alors $x_{\max} = a/b$, alors que nous avons maintenant :

$$x_{\max} = \frac{a}{b} \cdot K \quad (2)$$

...

La connaissance de $\log K^2 \alpha = 3$ permet, grâce à (1) de calculer a/b , dont à l'aide de (2) on tire K .

On a ainsi

$$K = \frac{3}{14} \text{ soit environ } 0,2$$

$$\text{d'où } \alpha = 25.000$$

(le calcul étant toujours appliqué aux résultats d'ENIKOLOPYAN $\left(\frac{8}{11}\right)$).

C - CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE.

Nous avons vu que cette nouvelle représentation élimine forcément, par l'introduction d'un second paramètre K , la contradiction notée lors de la confrontation de la théorie d'ENIKOLOPYAN avec les propres résultats expérimentaux de cet auteur.

Une confrontation expérimentale plus poussée, utilisant les travaux d'autres auteurs et nos propres résultats est nécessaire. Elle est réalisée en annexe 2.

On y cherche à prévoir comment, théoriquement, en admettant cette dernière théorie (dont d'ailleurs celle d'ENIKOLOPYAN n'est qu'un cas particulier pour lequel $K = 1$) doivent varier avec les conditions expérimentales $x_{\max}$, α et K .

En outre on y étudie comment théoriquement et expérimentalement s'établit la concentration stationnaire en formaldéhyde.

Il ressort de cette confrontation avec l'expérience qu'il n'y a pas un fait quantitatif sérieux que l'on puisse retenir à l'encontre de la théorie précédente lorsqu'on étudie l'oxydation lente du méthane sans additions. Par contre il subsiste des divergences de détail lorsqu'on envisage les résultats de certains auteurs. Mais il faut se souvenir qu'une représentation aussi schématique que peut l'être

...

celle ci, qui ne précise pas du tout la nature des radicaux qui entrent en jeu, ne peut évidemment rendre compte de tous les effets secondaires. Il est surtout important d'expliquer des phénomènes bien nets et importants quant à leur conséquence sur le déroulement global de la réaction.

D - SENS PHYSIQUE DE CETTE NOUVELLE REPRESENTATION.

On a introduit au paragraphe B un paramètre K plus petit que I défini par

$$K = I - \frac{gh'}{ah}$$

qui, dans le cas de la représentation d'ENIKOLOPYAN, est égal à I. Le fait que K soit plus petit que I, donc que l'on s'écarte de la représentation d'ENIKOLOPYAN, peut tenir à deux causes :

1 - g/a est petit mais h'/h est beaucoup plus grand que I, ce qui signifierait que le formaldéhyde disparaît notablement par un processus moléculaire, en plus de la réaction en chaînes.

2 - h' est voisin de h , mais g/a n'est plus négligeable devant I. Dans ces conditions les chaînes d'oxydation du formaldéhyde sont courtes, comme nous l'avions supposé au début. En effet leur longueur est donnée par :

$$L = \frac{bnx}{hx}$$

ce qui, au moment où $\frac{dx}{dt} = 0$ s'écrit :

$$L = \frac{an - gn}{gn} = \frac{K}{I - K}$$

...

avec $K = 0,2$ on trouve ainsi $L = 1/4$.

Les chaînes seraient très courtes on ne pourrait pas supposer vraiment que le formaldéhyde disparaît par une réaction en chaînes ; seulement nous avons vu précédemment que s'il disparaissait par une réaction non en chaînes on ne pouvait pas du tout rendre compte de l'allure des courbes $w(t)$. Nous parvenons ici à la conclusion que pour rendre compte de cette allure il suffit d'admettre qu'en s'oxydant le formaldéhyde consomme quelques radicaux.

Mais en outre comme la longueur des chaînes de l'oxydation du méthane en formaldéhyde est elle même

$$\frac{a}{g} = \frac{I}{I - K}$$

on voit qu'elle est également faible puisque dans le cas précédent, leur longueur est égale à 1,2 environ.

L'essai de représentation que nous venons de faire paraît, sur le plan mathématique, assez satisfaisant, puisqu'il permet de rendre compte de tous les faits expérimentaux expliqués déjà par la théorie d'ENIKOLOPYAN. De plus on élimine la contradiction que nous y avons relevée : écart entre deux valeurs d'un même paramètre α . En outre la confrontation plus poussée avec l'expérience ne permet pas de trouver un fait bien net contre cette représentation mathématique.

Du point de vue physique, elle revient à admettre au moins l'une des deux hypothèses suivantes :

a) Le formaldéhyde disparaît concurremment par un

...

processus en chaînes et par un processus moléculaire d'importances comparables.

b) Le méthane et le formaldéhyde s'oxydent tous deux en chaînes courtes et très courtes.

A priori ces hypothèses ne sont pas à exclure, mais elles sont tout de même assez particulières et nous avons cherché à contrôler cette représentation à l'aide d'autres faits expérimentaux.

°
° °
°

2 ème P A R T I E

M I S E E N E V I D E N C E E T E T U D E
D ' U N N O U V E A U F A C T E U R A U T O - A C C E L E R A T E U R
D A N S L ' O X Y D A T I O N L E N T E D U M E T H A N E
D A N S U N R E A C T E U R E N P Y R E X O U E N S I L I C E

Les représentations qui ont été examinées dans la première partie supposaient que l'allure auto - accélérée de la réaction était due uniquement à la formation de formaldéhyde.

S'il en est bien ainsi l'addition systématique aux réactifs de la quantité de formaldéhyde qu'on trouve normalement lorsque la vitesse est maximum devrait éliminer complètement la période d'induction.

C'est cette question et d'une façon plus générale l'influence de l'addition systématique de formaldéhyde que nous examinerons tout d'abord.

...

C H A P I T R E I

*
* *
*

E T U D E E X P E R I M E N T A L E D E L ' I N F L U E N C E
A C C E L E R A T R I C E D U F O R M A L D E H Y D E
S U R L ' O X Y D A T I O N L E N T E D U M E T H A N E

A - RESULTATS ANTERIEURS.

Dans les deux dernières représentations envisagées dans la première partie on supposait que la vitesse de la réaction dans un réacteur et à une température donnée était définie à tout moment par les concentrations d'oxygène, de méthane et de formaldéhyde. Par conséquent en ajoutant initialement au mélange méthane-oxygène la quantité de formaldéhyde qui serait normalement présente au moment où la vitesse est maximum, on s'attendrait à voir la réaction démarrer avec cette vitesse maximum, c'est-à-dire à voir disparaître totalement la période d'induction.

D'après la plupart des auteurs, en particulier ENIKOLOPYAN et al. (8) il en serait bien ainsi. Ceci semblerait donc bien justifier l'hypothèse selon laquelle le formaldéhyde est seul responsable de l'auto-accélération, comme le supposaient les représentations précédentes. Cependant d'autres auteurs avaient auparavant réalisé les mêmes

...

expériences : BONE et GARDNER d'abord, puis NORRISH, VANPEE...

A cet égard il est intéressant de noter les paroles de l'un de ces auteurs (VANPEE 3 p. 31)

"On constate que la combustion du méthane pur présente une période d'induction à la fin de laquelle la vitesse de réaction atteint une valeur maximum restant sensiblement constante pendant la majeure partie de la réaction. La comparaison de la courbe 1A à la courbe 2A montre que l'addition de formaldéhyde au mélange de méthane et d'oxygène a pour effet de supprimer cette période d'induction. Ce résultat, en parfait accord avec les expériences bien connues de BONE et GARDNER à la température de 390° C, suggère immédiatement que l'aldéhyde formique se forme pendant la période d'induction et atteint une concentration stationnaire au moment où la vitesse de réaction devient elle-même constante. Si la quantité de formaldéhyde ajoutée correspond exactement à la concentration stationnaire (courbe 1A) la réaction commence avec la vitesse maximum ..."

Or les expériences de BONE et GARDNER dont il s'agit ne sont pas tout à fait en accord avec les résultats de VANPEE puisqu'on peut lire chez ces auteurs (12 p. 311) :

"... Il est significatif de noter que bien que la présence de 0,2 % de formaldéhyde marque la fin de la période d'induction, cette quantité ne suffit pas à éliminer complètement celle-ci (lorsqu'on l'ajoute en début de réaction), mais la raccourcit seulement des trois quarts..."

Il semble donc que, peu à peu, on ait considéré, aux erreurs d'expérience près, que l'adjonction en début de réaction de la quantité de formaldéhyde que l'on trouve

normalement, au moment où la vitesse est stationnaire, élimine complètement la période d'induction. Ces expériences sont très importantes car selon le résultat qu'elles donnent elles fournissent des arguments pour ou contre les représentations précédentes. Comme au fond des divergences subsistaient entre les résultats des différents auteurs nous avons jugé bon de les reprendre.

B - NOUVEAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Toutes nos expériences ont été réalisées dans des récipients en pyrex de rapports S/V compris entre 0,8 et 2,4 cm⁻¹.

Les températures sont comprises entre 450 et 500° C. Le mélange gazeux est toujours constitué de 2CH₄ pour 10₂ et on utilise une pression de 400 mm Hg.

Entre deux manipulations successives le réacteur était dégazé soigneusement à la pompe à diffusion.

Les quantités de HCHO sont toujours données en mm Hg ajoutés au début (ou éventuellement en %: on rapporte alors cette pression à 400 mm Hg, pression totale).

Les vitesses sont données, comme elles étaient mesurées, c'est-à-dire en mm de phtalate de butyle par minute.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent se ramener à trois observations principales :

- 1 - L'addition d'une quantité de formaldéhyde égale à la quantité stationnaire n'élimine pas forcément la période d'induction. Parfois, même une

...

quantité notablement supérieure à cette quantité stationnaire n'a pas, non plus, cet effet.

2 - Les courbes $\Delta p(t)$ dans le cas où de telles excitations ont été effectuées présentent parfois des sauts.

3 - Il existe une catalyse mutuelle entre méthane et formaldéhyde, à propos de leurs réactions d'oxydation.

1 - Addition de formaldéhyde et période d'induction :

Nous rappelons ici que BONE et GARDNER, dans les expériences où ils ont les premiers montré une influence du formaldéhyde sur la période d'induction (¹²) n'avaient pas rapporté une suppression complète de celle-ci par addition de la quantité de formaldéhyde présente à la fin de la période d'induction.

En reprenant ces expériences nous avons trouvé les résultats suivants :

1. Premier exemple .

Ballon de 250 cc

$S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

450°C

Quantité de formaldéhyde à l'équilibre : 0,26 %
(1,1 mm Hg)

Formaldéhyde ajouté en début de réaction	Vitesse initiale	Vitesse maximum
0 mm Hg	0	23
0,5	3,5	22
2,5	7	23
4,5	11	23
8,5	23	23
10,5	26	

Dans ce cas il est donc particulièrement net qu'il faut ajouter beaucoup plus de formaldéhyde qu'il en existe à l'état stationnaire pour annuler la période d'induction : en effet on ne trouve une vitesse initiale de 23 qu'avec une pression de HCHO de 8,5 mm soit de l'ordre de 8 fois la pression maximum.

Il ne faut pas cependant rechercher une relation quantitative précise et nous nous contenterons de noter qu'il existe des conditions pour lesquelles la période d'induction n'est supprimée que par l'adjonction de plusieurs fois la quantité "stationnaire" de formaldéhyde.

2. 2ème exemple :

Ballon de 250 cc avec remplissage

$$S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1}$$

500° C

quantité de formaldéhyde à l'équilibre : 0,13 %
(0,55 mm Hg).

...

Formaldéhyde ajouté en début de réaction	Vitesse initiale	Vitesse maximum
0 mm Hg	1	18
0,6	12	17
1	13	16
1,6	15	17
3,2	17	17
8	21	

Les résultats sont dans l'ensemble très analogues aux précédents mais les phénomènes sont moins nets, les différences entre vitesse initiale et vitesse maximum pour 0,6 ou 1 mm de formaldéhyde ajoutés en début de réaction ne sont pas très significatives, compte tenu de l'irréproductibilité des résultats.

Nous pouvons donc conclure que, dans certaines conditions, il ne suffit pas d'ajouter la pression stationnaire de formaldéhyde pour faire disparaître la période d'induction. Cependant, on pourrait, sans commettre une grande erreur, dire que dans d'autres conditions, pour lesquelles S/V est plus grand, (mais où la température a été élevée également pour avoir une vitesse du même ordre) cette pression stationnaire est à peu près suffisante pour faire disparaître la période d'induction.

2 - Les accidents des courbes $\Delta p(t)$:

Les résultats précédents ont été volontairement schématisés, de manière à permettre d'avoir une vue d'ensemble. En réalité les courbes $\Delta p(t)$ sont plus complexes que ne le laisse prévoir la théorie.

...

Lorsqu'on admet la théorie du branchement dégénéré et le fait que le formaldéhyde soit l'intermédiaire responsable du branchement dégénéré, l'addition de celui-ci en début de réaction peut avoir l'un des effets suivants (fig. 3)

- 1° - On ajoute moins de formaldéhyde qu'il en existe à l'équilibre : la période d'induction existe encore mais est raccourcie (courbe 1)
- 2° - On ajoute juste la quantité stationnaire : la période d'induction est supprimée, la réaction s'effectuant dès le début avec la vitesse maximum.
- 3° - On ajoute plus de formaldéhyde qu'il en existe à l'équilibre : la vitesse est initialement plus grande que la vitesse maximum normale, mais elle retombe rapidement et tend vers la valeur normale (courbe 3).

ENIKOLOPYAN (⁷), dans le cadre de sa théorie a d'ailleurs recherché la forme des courbes représentatives pour chacun de ces cas.

En réalité nous observons quelque chose de différent :

Dans certaines conditions, en effet, nous constatons que la vitesse commence par décroître puis augmente, ce que montre la courbe 4 de la figure 3.

Nous avons tracé figure 4 une courbe type obtenue dans certaines conditions pour lesquelles le phénomène a paru assez net. Nous donnons en outre dans le tableau ci-dessous les valeurs des vitesses de réaction, pour différents avancements, pour diverses additions de formaldéhyde

...

1° - $\underline{S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1} ; 450^{\circ} \text{ C} :}$

mm Hg de HCHO ajouté →	0	4,5	8,5	10,5
Vitesse au bout de ↓				
15 sec	0	14	30	34
30 sec	0	14	26	26
1'	0	11	18	21
2'	0	11	18	19
3'	0	11	18	20
4'	0	15	22	25
5'	2	16	23	26
7'	7	20	23	
10'	15	23		
12'	18			
15'	23			

Par exemple lorsqu'on a ajouté 8,5 mm Hg de HCHO on constate d'abord que la vitesse, plus grande que la vitesse normale d'une manipulation sans addition de formaldéhyde, tombe au bout de 1 minute à 60 % de la valeur initiale puis remonte à 75 % de cette valeur, retrouvant ainsi la valeur maximum qu'elle aurait eu si l'on n'avait pas ajouté de formaldéhyde.

2° - $\underline{S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1} ; 500^{\circ} \text{ C} :}$

mm Hg de HCHO ajouté →	0	0,6	1*
Vitesse, au bout de			
15 sec	0	22	26
30 sec	0	14	18
1'	1	11	12
2'	2	12	11
3'	5	13	13
4'	10	14	14
5'	12	15	15
7'	17	17	16
* la température n'était que 497°			

Là encore on constate que la vitesse d'abord plus grande que la vitesse maximum au cours d'une manipulation normale tombe rapidement à 50 % de sa valeur initiale, pour remonter à environ 75 % de cette valeur initiale.

Nous constatons donc, lorsqu'on effectue systématiquement des additions de formaldéhyde en début de réaction, que les courbes $\Delta p(t)$ ne sont pas toujours aussi simples que la théorie le laisse prévoir.

L'accident n'a pas été observé une seule fois, mais bien une vingtaine et il l'a été de façon prévisible. En effet il ne se produit pas dans n'importe quelles conditions. Si l'on n'ajoute pas assez de formaldéhyde, la vitesse augmente constamment. On constate souvent, pendant les premières secondes, une vitesse plus élevée, mais à ce moment les erreurs expérimentales deviennent trop grandes pour qu'on puisse affirmer qu'il s'agit là d'un phénomène réel.

Si l'on ajoute trop de formaldéhyde, la vitesse

...

décroît constamment, avec peut-être tendance à rester constante dans un domaine assez étendu.

Il faut donc ajouter une quantité de formaldéhyde comprise entre deux valeurs parfois assez rapprochées et qui dépendent des conditions expérimentales.

Nous devons remarquer qu'un effet analogue à celui que nous venons de signaler a été obtenu par un auteur, VANPEE (³/_n). Celui-ci en effet comme le montre la fig. 5 donne une courbe dont l'aspect est analogue à celui que nous avons observé.

Peut-être a-t-il attribué ce phénomène aux erreurs expérimentales car il ne lui a pas attaché d'importance spéciale.

3 - Induction mutuelle entre méthane et formaldéhyde :

Nous avons examiné ce que donne l'oxydation de petites quantités de formaldéhyde, en présence de la même quantité d'oxygène et dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais en absence de méthane.

Il est difficile d'étudier avec précision l'oxydation du formaldéhyde, en particulier par suite de la facilité avec laquelle ce corps se polymérise. D'ailleurs ce n'était pas notre but ici. Nous avons trouvé des courbes $\Delta p(t)$ qui ne présentent pas de période d'induction.

Le point capital nous paraît être le suivant :

D'après les théories précédentes pour lesquelles le formaldéhyde est l'intermédiaire obligé de l'oxydation du méthane la vitesse que l'on mesure, par

...

augmentation de pression est, en même temps que la vitesse d'oxydation du méthane, celle du formaldéhyde qui se trouve dans le milieu. Par conséquent si l'on introduisait seule cette quantité de formaldéhyde on devrait trouver une vitesse égale à la vitesse obtenue lorsqu'on avait, en plus, du méthane. Seulement on devrait observer ensuite, rapidement, par consommation du formaldéhyde, une diminution de cette vitesse. Or expérimentalement nous obtenons des résultats que transcrit la figure 6 : pour une même quantité de formaldéhyde on a une vitesse initiale d'oxydation qui est au moins deux fois plus forte lorsqu'on se trouve en présence de méthane qu'en absence de celui-ci.

Par ailleurs nous pouvons nous assurer que si l'on remplace le méthane par un gaz inerte comme l'azote on ne trouve pas une accélération équivalente : le méthane n'exerce donc pas seulement un effet de gaz inerte.

Nous résumons ce fait en disant que méthane et formaldéhyde induisent réciproquement leurs réactions d'oxydation. Ce fait a déjà été relevé dans des conditions un peu différentes des nôtres (525° ; $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$; 226 mm Hg ; addition de 2,9 mm Hg de HCHO) par VANPEE (³11). Celui-ci en le rapportant écrit

"... Il faut donc conclure que si la combustion du méthane est catalysée par le formaldéhyde, celle du formaldéhyde l'est également par le méthane, d'où la notion de catalyse mutuelle des deux réactions ..."

VANPEE montre en outre l'existence de cette catalyse mutuelle par d'autres expériences effectuées en ajoutant du formaldéhyde au cours d'une réaction d'oxydation du méthane

déjà en cours, et en comparant les résultats ainsi obtenus à ceux trouvés de la même façon en absence de méthane.

On ne peut pas expliquer ce phénomène dans le cadre des représentations précédentes. En effet, il faudrait alors admettre qu'au moment où la vitesse maximum est atteinte, méthane et formaldéhyde donnent tous deux par attaque par l'oxygène des radicaux en quantités comparables. Or ceci est impossible si le branchement dégénéré est efficace, hypothèse qui est à la base des représentations précédentes.

Dans ce chapitre nous avons donc montré que si l'on effectue une addition de formaldéhyde au mélange méthane-oxygène, on observe un certain nombre de faits expérimentaux qui ne peuvent pas être interprétés à l'aide des représentations vues dans la première partie. En particulier, ayant montré qu'on ne supprime pas complètement la période d'induction par addition de formaldéhyde en concentration égale à sa valeur maximum au cours d'une manipulation (x_{max}) nous nous sommes demandés si le formaldéhyde était le seul produit responsable de l'allure auto-accélérée de la réaction. Cette remarque nous a conduit à rechercher un accélérateur éventuel parmi les autres produits de la réaction.

° ° °
° ° °
° ° °

C H A P I T R E I I

*
* *
*

E T U D E D E L ' E F F E T A C C E L E R A T E U R
D E L ' E A U

A - PRINCIPE DES EXPERIENCES.

Parmi les produits principaux de l'oxydation du méthane se trouve l'eau. Or un certain nombre d'expérimentateurs ont signalé que celle-ci avait une influence sur l'oxydation lente du méthane :

BONE et ALLUM (¹⁶/₁₁) utilisent un récipient de silice, VANPEE (²⁴/₁₁) un récipient de pyrex, ainsi que NORRISH et FOORD (²⁵/₁₁). Ceux-ci cependant trouvent que l'effet de l'eau est à peu près semblable à celui d'un gaz inerte. EGERTON (¹⁹/₁₁) effectue des expériences dans un réacteur en pyrex traité à FH. Il montre que l'effet de l'eau est plus grand que celui d'un gaz inerte et en outre que cet effet est plus fort lorsque l'eau est introduite avant le mélange gazeux.

En fait ce sont des indices expérimentaux différents qui nous ont fait soupçonner l'effet de l'eau et qui nous ont conduit à l'étudier : nous nous sommes en effet aperçus

...

que le temps de séjour des produits de la réaction dans le réacteur après une manipulation avait une grande importance sur la manipulation suivante. Nous nous sommes alors demandés si ceci n'était pas dû à une modification de l'état de la paroi par l'un des produits et il était normal d'étudier en premier lieu l'influence de l'eau.

Considérons par exemple les expériences suivantes

La courbe 1 de la figure 7 a été réalisée dans certaines conditions (400 mm ; $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$; 450° ; ballon de 250 cc en pyrex, sans remplissage, sans traitement; $S/V = 0,8$) après un pompage à la pompe à diffusion de 24 heures.

Lorsque la manipulation représentée par cette courbe est achevée, on impose au réacteur le traitement suivant

- pompage durant 6 heures
- introduction d'une pression de 15 mmHg. de vapeur d'eau que l'on laisse stationner 12 heures
- pompage durant 3 heures

il règne alors dans l'appareil une pression qu'il n'est pas possible de mesurer au MacLeod et que l'on peut donc supposer inférieure à 10^{-5} mm Hg.

Une manipulation est alors effectuée, dans les mêmes conditions que celle représentée par la courbe 1.

On obtient ainsi la courbe 3.

Dans cet exemple on remarque que

- la vitesse maximum est augmentée de 10 % environ
- la période d'induction est diminuée d'environ 35 %

Ce phénomène s'observe toujours dans le domaine où nous avons travaillé :

300 - 500 mm Hg

$430 - 500^\circ$

$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$

$S/V = 0,8 \text{ à } 2,4 \text{ cm}^{-1}$

...

Cependant l'ampleur des effets provoqués tant sur $w_{\max}$ que sur t_0 est variable. En outre des conditions déjà précisées elle peut également dépendre des traitements antérieurs du réacteur.

B - INFLUENCE DES FACTEURS DE LA MODIFICATION.

Nous considérons que la modification de la paroi du réacteur par l'eau est due à une "fixation" de celle-ci.

Dans ces conditions une étude quantitative du phénomène comporterait la détermination de l'influence des facteurs suivants

durée de séjour

pression

durée du pompage après le séjour de la vapeur d'eau
conditions de température lors du séjour et lors
du pompage.

En outre :

- deux grandeurs $w_{\max}$ et t_0 sont affectées et il faudrait examiner l'influence de ces divers facteurs sur ces deux grandeurs ;
- les réacteurs évoluent normalement de façon lente avec diverses modalités sur lesquelles nous reviendrons par la suite. Mais de ce fait il est difficile de comparer de très longues séries d'essais ;
- le pyrex relargue normalement de façon constante de la vapeur d'eau de sorte qu'en outre de l'évolution que cela peut amener on peut se trouver selon les conditions même de pompage, en présence d'une atmosphère modifiant plus ou moins l'état de la surface.

Pour toutes ces raisons nous n'avons pas voulu faire ici une étude quantitative. Nous avons cherché à mettre en

évidence des phénomènes mais d'une manière telle que toute polémique à leur sujet soit impossible.

1 - Temps de pompage après le traitement

La modification apparaît toujours lorsque le temps de pompage est de quelques heures, dans les conditions où nous avons travaillé.

Lorsque le temps de pompage s'élève elle disparaît et cela pour une durée de pompage qui dépend des conditions, en particulier de la température. Plus la température de manipulation est élevée et plus ce temps est court. On peut estimer que vers 500° le temps de pompage nécessaire pour faire disparaître la modification est de l'ordre de 24 heures, dans le pyrex ordinaire. La figure 8 montre bien ces deux faits .

temps de pompage : 1 heure :	le phénomène existe
"	48 heures: il a pratiquement disparu.

Notons d'ailleurs qu'il y a peu de différence entre la courbe obtenue après un court pompage et celle obtenue sans pompage.

2 - Chauffage pendant le pompage

La figure 7 rend compte du groupe de manipulation suivant .

- 1 - manipulation témoin, sans modification
- 3 - traitement à l'eau, pompage 3 heures (450°)
- 2 - traitement à l'eau, pompage 3 heures mais avec chauffage jusqu'à 500°, la manipulation étant réalisée comme la précédente à 450°.

On voit très clairement que l'effet est annulé.

...

3 - Temps de séjour de l'eau

La figure 9 montre qu'un temps de contact de 20 heures a plus d'influence qu'un temps de contact de 5 minutes ou d'une demi-heure. Il semble qu'au delà de 24 heures la durée du temps de contact n'ait plus grande influence.

(Pour toutes les manipulations de la figure 9, on pompe 2 heures).

De ce fait, une manipulation normale durant plus de cinq minutes et produisant de l'eau a obligatoirement une certaine influence sur la suite des opérations.

4 - Pression de la vapeur d'eau

a) La figure 10 montre que .

- A temps de pompage égal, le séjour de 15 mm Hg d'eau durant 12 heures a beaucoup plus d'influence que le séjour de $15 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durant le même temps.
- Par contre si on ne pompe pas après le séjour de cette petite quantité d'eau on a un effet assez grand.

b) Au cours d'une autre série de manipulations (fig. 11) nous montrons que

- après avoir laissé 15 mm Hg d'eau durant une nuit, si on ne pompe pas on a une courbe au dessus de celle obtenue en pompant durant 3 heures, mais les vitesses maxima sont du même ordre.
- par contre on voit que 1 mm Hg d'eau introduit en même temps que le mélange réactionnel a peu d'influence.

c) Une surface de pyrex chauffée libère normalement de la vapeur d'eau. Nous avons recherché l'influence possible de celle-ci. En laissant un réacteur dégazé sans pompage pendant une nuit et en faisant ensuite immédiatement une manipulation on s'aperçoit qu'il y a accélération de la réaction, puisqu'on obtient une courbe à peu près analogue à la courbe 3 de la figure 10. Par contre si on pompe durant 3 heures avant d'effectuer cette dernière manipulation on n'observe pratiquement plus d'effet.

5 - Influence des conditions de paroi

a) Etendue de la paroi.

Lorsqu'on change le rapport S/V et, en même temps, la température, de manière à travailler avec des vitesses voisines on obtient des résultats à peu près analogues aux précédents.

b) Evolution des réacteurs.

Lorsqu'on étudie un même réacteur pendant un certain temps, on s'aperçoit (fig. 12) que si les courbes après traitement à la vapeur d'eau n'évoluent pas sensiblement, par contre celles obtenues après dégazage poussé se modifient et tendent vers les premières. L'effet de l'eau tend à s'estomper ; tout se passe comme si elle finissait par se fixer de façon irréversible.

c) Nature de la paroi : silice ou pyrex :

Dans le réacteur en silice que nous avons employé on trouve un effet de l'eau analogue mais moins important que dans le pyrex. Notons cependant que pour avoir des vitesses comparables il a fallu travailler à plus haute température avec le réacteur en silice qu'avec ceux en pyrex.

C - INFLUENCE DE LA MODIFICATION PAR L'EAU DE L'ETAT DU REACTEUR
SUR LES CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE LA REACTION.

Les grandeurs caractéristiques d'une réaction d'oxydation lente du méthane sont, nous l'avons vu :

vitesse maximum, $w_{\max}$

période d'induction, t_o

concentration maximum en formaldéhyde, $x_{\max}$

Il importe de voir comment ces différentes grandeurs sont affectées par le traitement à la vapeur d'eau.

1 - La formation du formaldéhyde est accélérée mais sa concentration maximum semble, tout au moins dans nos conditions (450 - 500°; 400 mm ; $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$; S/V = 0,8 à 2,4 cm⁻¹; pyrex) indépendante de ce traitement, aux erreurs d'expérience près (soit de l'ordre de 10 %).

2 - La vitesse maximum est toujours augmentée et la période d'induction toujours diminuée.

La période d'induction est davantage affectée que la vitesse maximum comme le montre le diagramme de la figure 13.

Ce diagramme a été construit en portant :

- en abscisse, le rapport

$$A = \frac{(w_{\max})_1}{(w_{\max})_2}$$

- en ordonnée, le rapport

$$B = \frac{(t_o)_2}{(t_o)_1}$$

où $(w_{\max})_1$ et $(t_o)_1$ sont les caractéristiques d'une certaine manipulation et $(w_{\max})_2$ et $(t_o)_2$ d'une autre manipulation qui en diffère par modification d'un paramètre.

...

Lorsque le paramètre modifié est la température, la pression, la composition du mélange réactif, l'étendue ou la nature (silice-pyrex) de la paroi, le couple d'expériences correspondant est représenté par une croix. Il est au contraire représenté par un rond si la modification intervenue entre les deux expériences consiste en un traitement par la vapeur d'eau des parois du réacteur.

On voit très clairement que les croix sont au dessous de la 1ère bissectrice des axes tandis que les ronds sont tous au dessus de celle-ci.

Autrement dit la modification de l'état de la paroi par la vapeur d'eau affecte plus la période d'induction que la vitesse maximum alors que c'est l'inverse que l'on observe lorsque on fait varier un autre paramètre.

Remarquons que si l'on avait représenté sur le même diagramme des couples d'expériences entre lesquelles la modification aurait consisté à ajouter une petite quantité de formaldéhyde, les points correspondants se seraient trouvés sur l'axe des ordonnées, puisque la période d'induction est alors seule modifiée.

Par conséquent l'effet de la vapeur d'eau, sans être identique à celui du formaldéhyde, puisqu'il amène une modification de la vitesse maximum s'en rapproche néanmoins puisque dans les deux cas c'est la période d'induction qui est essentiellement modifiée.

°
° °
°

C H A P I T R E III

* *

*

I N T E R P R E T A T I O N E T D I S C U S S I O N

A - TRAITEMENT DU REACTEUR A LA VAPEUR D'EAU ET EVOLUTION DE
L'ETAT DE LA PAROI AU COURS D'UNE EXPERIENCE.

Les résultats expérimentaux rapportés au chapitre II indiquent que le séjour de vapeur d'eau dans un réacteur en pyrex (ou en silice) modifie l'état de sa paroi et qu'en présence d'une paroi ainsi traitée au préalable, l'oxydation lente du méthane est accélérée. Ceci montre que, dans cette réaction, un processus, au moins, est hétérogène et que, par traitement de la paroi à la vapeur d'eau, la vitesse de ce processus hétérogène est modifiée dans un sens tel que la réaction globale soit accélérée.

Plus précisément nous avons vu que la période d'induction est relativement plus affectée par ce traitement que la vitesse maximum. Nous nous proposons de voir si ces faits expérimentaux pourraient être interprétés par les représentations vues au cours de la 1ère partie. Nous adopterons pour cela la dernière de ces représentations, considérant celle d'ENIKOLOPYAN comme un cas limite pour lequel $K = 1$.

Admettons donc, comme dans la première partie, que

...

l'allure auto-accélérée de la réaction est due uniquement au formaldéhyde formé, et supposons, comme précédemment, qu'au cours d'une manipulation, les conditions de paroi n'ont pas le temps de changer.

Par contre un traitement systématique à la vapeur d'eau a pour effet de changer les conditions de paroi. Ceci se traduit par une modification des vitesses de processus élémentaires hétérogènes. Parmi les processus élémentaires, ceux de propagation sont certainement homogènes, donc les constantes de vitesse a et b , introduites au cours de la 1ère partie sont indépendantes de l'état de paroi.

Par contre, le processus de rupture des chaînes, est, comme nous l'avons vu, certainement essentiellement hétérogène, de sorte que sa constante de vitesse g peut dépendre de l'état de la paroi.

Quant aux processus d'initiation, de branchement dégénéré, et de consommation de formaldéhyde par une réaction moléculaire éventuelle, certains d'entre eux pourraient être, en partie au moins, hétérogènes, mais aucun argument ne permet actuellement d'en décider. Les constantes de vitesse w_0 , h , h' , correspondantes peuvent donc éventuellement dépendre de l'état de la paroi.

Nous avons montré qu'on avait

$$w_{\max} = \frac{aw_0}{g} \propto K$$

$$t_0 = \frac{g}{bw_0} \cdot \frac{L_n(\alpha K^2)}{\alpha K}$$

avec :

$$\alpha = \frac{ah}{bw_0}$$

$$K = 1 - \frac{gh'}{ah}$$

...

Un couple de manipulations 1 et 2 étant considéré, on supposera que la manipulation 1 a une vitesse plus grande que 2. Par conséquent 1 est effectuée après un traitement à l'eau et 2 est une manipulation témoin. On affectera respectivement les indices 1 et 2 aux constantes correspondant aux conditions de chacune de ces manipulations.

Les rapports A et B ont été définis plus haut comme :

$$A = \frac{(w_{\max})_1}{(w_{\max})_2}$$

$$B = \frac{(t_o)_2}{(t_o)_1}$$

1ère hypothèse :

Seule la vitesse du processus de rupture des chaînes est modifiée par le traitement de la paroi à la vapeur d'eau.

Dans ces conditions a , b , w_o , h , h' , et donc α , sont identiques en (1) et (2) de sorte que

$$A = \frac{g_2 K_1}{g_1 K_2}$$

$$B = \frac{g_2 K_1 L_n(\alpha K_2^2)}{g_1 K_2 L_n(\alpha K_1^2)}$$

D'après les résultats expérimentaux B est plus grand que A.

Cela impose :

$$\frac{L_n(\alpha K_2^2)}{L_n(\alpha K_1^2)} > 1$$

...

ce qui nécessite

$$K_2 > K_1$$

De ce fait comme A est, en même temps, plus grand que 1, on devrait vérifier simultanément les deux inégalités

$$g_2 K_1 > g_1 K_2$$

$$K_2 > K_1$$

qui ne s'observent que si $g_2 > g_1$

$$K_2 > K_1$$

Or K et g sont liés par la relation :

$$K = 1 - \frac{gh'}{ah}$$

où a, h et h' ne dépendent pas de l'état de la paroi. Donc K et g varient en sens inverse ce qui ne permet pas d'observer simultanément les deux inégalités précédentes.

Dans cette première hypothèse il est par conséquent impossible de comprendre que la période d'induction soit plus affectée que la vitesse maximum par un traitement à la vapeur d'eau du réacteur.

2ème hypothèse

Rupture, branchement et consommation du formaldéhyde par réaction moléculaire sont, en partie au moins, hétérogènes.

Les conditions qu'il faut vérifier $B > A$

$$A > 1$$

deviennent maintenant :

$$h_2 K_2^2 > h_1 K_1^2$$

$$g_2 h_1 K_1 > g_1 h_2 K_2$$

...

Il est, sur le plan mathématique, possible de trouver des valeurs des constantes de vitesse telles que ces deux inégalités soient observées simultanément :

- h est affecté par le traitement à la vapeur d'eau du réacteur, mais un peu moins que g ;
- K varie peu, ce qui impose qu'il soit assez voisin de 1 pour qu'une variation du terme $\frac{gh'}{ah}$ n'entraîne pas une grande variation de K.

Il faudrait en quelque sorte que le branchement, soit au même titre que la rupture, mais un peu moins, affecté par un traitement du réacteur à la vapeur d'eau. Il devient alors difficile de comprendre comment une augmentation du rapport S/V entraîne une importante diminution de la vitesse de réaction. En outre nous avons vu que nous étions amenés à calculer pour K des valeurs très différentes de 1 (0,2 par exemple).

Pas plus que la première, cette seconde hypothèse ne permet donc de rendre compte d'une façon raisonnable des faits expérimentaux.

3ème hypothèse :

Initiation primaire et rupture des chaînes sont hétérogènes,

A ne dépend pas de w_0 , tandis que B en dépend selon :

$$\frac{B}{A} = \frac{L_n \left(\frac{ah}{b(w_0)_2} K_2^2 \right)}{L_n \left(\frac{ah}{b(w_0)_1} K_1^2 \right)}$$

Pour que A soit plus grand que I il faut que g_1

...

soit plus petit que g_2 et alors pour que B soit plus grand que A il faut que $(w_o)_1$ soit beaucoup plus grand que $(w_o)_2$.

Donc la période d'induction peut être plus affectée que la vitesse maximum par un traitement du réacteur par la vapeur d'eau, mais il faut pour cela que l'initiation primaire soit un processus hétérogène et que ce processus soit favorisé par ce traitement à la vapeur d'eau, cependant que la rupture des chaînes doit être gênée par le même traitement.

Que l'initiation primaire soit affectée par l'état de la paroi n'empêche pas de comprendre l'effet du rapport S/V sur la vitesse maximum, puisque, lorsque la vitesse est maximum, on peut considérer l'initiation primaire négligeable devant l'initiation secondaire (c'est précisément cela qui rend A indépendant de w_o). Il n'en reste pas moins que sur le plan physique nous considérons que cette troisième hypothèse, sans être absolument impossible est cependant peu vraisemblable. En effet :

- Aucun argument ne permet par ailleurs de supposer que l'initiation primaire est un processus hétérogène.
- Il faudrait attribuer un rôle positif à la vapeur d'eau qui devrait en effet favoriser le processus d'initiation primaire. On ne voit pas trop bien comment cela serait possible ; par contre on peut comprendre son rôle négatif vis-à-vis du processus de rupture qui serait simplement gêné, peut-être parce que la présence de vapeur d'eau sur la paroi empêcherait les radicaux d'y disparaître.
- De plus il faudrait admettre simultanément que l'eau favorise l'initiation et gêne les ruptures.

Il ne semble donc pas possible d'expliquer, d'une manière vraisemblable, au moyen des représentations établies

...

lors de la première partie, qu'un traitement préalable du réacteur à la vapeur d'eau affecte davantage la période d'induction que la vitesse maximum. Il semble donc qu'un facteur important du mécanisme échappe à ces représentations.

Or au début de ce paragraphe nous avons admis que si un traitement à l'eau de la paroi du réacteur modifiait celle-ci, l'eau formée au cours d'une manipulation n'avait par contre pas le temps d'agir sur la paroi. Il est normal, puisqu'il n'est pas possible d'expliquer ainsi les faits expérimentaux, d'abandonner cette hypothèse. Nous sommes ainsi amenés à nous demander si le facteur qui nous avait jusqu'à présent échappé n'est pas une auto-accélération qui serait liée à l'évolution de la paroi au cours d'une manipulation, sous l'influence de l'eau formée, d'autant plus que nous avons déjà observé un effet sensible de l'eau après un séjour de cinq minutes dans le réacteur.

On admettrait ainsi qu'en effectuant une expérience dans un réacteur ou en le traitant systématiquement à la vapeur d'eau on modifie l'état de la paroi et que dans les deux cas cette modification entraînerait une variation de la vitesse d'un processus hétérogène dans un sens tel que la réaction globale d'oxydation lente du méthane soit accélérée. Cela contribuerait alors à donner à l'oxydation lente du méthane une allure auto-accélérée.

Il est logique, en première approximation au moins, d'admettre que le processus hétérogène ainsi modifié n'est autre que la rupture des chaînes dont on est sûr qu'elle est essentiellement hétérogène et dont il faut alors admettre qu'elle est gênée par action de l'eau sur la paroi du réacteur. Notons cependant que cette hypothèse n'a rien d'obligatoire : il serait par exemple possible que l'initiation primaire soit favorisée par le traitement à l'eau, mais nous considérons à priori cela comme moins vraisemblable.

La vapeur d'eau tendrait donc à "empoisonner" la paroi de telle sorte que les porteurs de chaîne, lorsqu'ils subissent un choc sur cette paroi auraient une probabilité plus faible d'y disparaître ; l'eau jouerait donc le rôle d'inhibiteur d'un processus hétérogène, qu'il est plus facile de lui attribuer plutôt que le rôle direct d'accélérateur.

On peut se demander si un tel effet inhibiteur peut être produit par d'autres substances ; nous avons effectivement constaté que le traitement préalable du réacteur par divers gaz tend également à accélérer l'oxydation lente du méthane mais l'effet observé est beaucoup moins important qu'à la suite d'un traitement à la vapeur d'eau : il faut laisser stationner une pression plus importante de gaz pendant un temps plus long. Tous les gaz que nous avons employés ont donné cet effet ; dans l'ordre d'influence croissante ce sont : hélium, azote, méthane, oxygène. Nous avons essayé de déterminer si des traces d'eau ou d'autres impuretés présentes dans ces gaz n'étaient pas responsables de l'effet observé. Pour cela nous avons purifié (en particulier desséché) ces gaz avec soin (Annexe 3) et nous avons employé un dispositif expérimental (également décrit en annexe) permettant d'éviter, au voisinage du réacteur, des robinets à vide susceptibles d'amener des impuretés, par suite de la présence obligatoire de graisse. Enfin nous avons montré que des traces d'impuretés (eau et oxygène) supérieures à celles susceptibles d'être contenues dans les gaz n'ont pas d'effet.

Par ailleurs il n'est pas exclu que les radicaux libres, qui, au cours d'une réaction, disparaissent à la paroi, contribuent également à modifier les conditions de surface. Tout se passerait, alors, (en raisonnant à l'extrême) comme si les radicaux étaient retenus par la paroi tant que celle-ci ne serait pas, en quelque sorte, saturée. Puis ils pourraient rester dans la phase gazeuse ; on pourrait, dans cet

esprit, assimiler la paroi à une éponge qui ne permettrait pas la réaction dans la phase gazeuse tant qu'elle ne serait pas saturée. Dans un autre ordre d'idées on pourrait dire que les radicaux sont retenus un certain temps à la paroi avant d'en ressortir (eux ou d'autres d'ailleurs). On retrouverait ainsi une idée introduite d'abord par SEMENOV (⁴) et qui consistait à supposer une "durée de vie" assez longue à une espèce impliquée dans la réaction en chaînes.

Pour toutes ces raisons il se pourrait que l'évolution progressive de l'état de la paroi au cours d'une expérience d'oxydation lente du méthane et l'effet auto-accelérateur qui en résulte, en soient pas dus uniquement à l'eau formée, mais proviennent plus généralement de l'action sur la paroi des produits et radicaux formés et des réactifs eux mêmes qui, après leur introduction dans le réacteur vide, pourraient contribuer à modifier, plus ou moins rapidement, l'état de la paroi.

On peut alors imaginer qu'un tel processus puisse être envisagé dans d'autres réactions que l'oxydation lente du méthane.

B - REPRESENTATION QUALITATIVE NOUVELLE DE L'OXYDATION LENTE DU METHANE.

D'après ce qui précède nous sommes amenés à donner de l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex ou silice la représentation suivante :

- c'est une réaction en chaînes,
- elle implique le formaldéhyde comme produit intermédiaire
- la rupture des chaînes a lieu à la paroi.

...

- Deux processus participent à l'initiation des chaînes :

l'un a partir des réactifs (CH_4 et O_2)

l'autre aux dépens du formaldéhyde (branchement dégénéré)

Ce second processus contribue à donner à la réaction une allure auto-accélérée.

Mais celle-ci est due également à l'évolution de l'état de la paroi au cours de la réaction, évolution qui entraîne vraisemblablement une diminution progressive de l'efficacité de la paroi vis à vis du processus de rupture des chaînes.

Nous pouvons examiner comment sur le plan qualitatif cette introduction du nouveau facteur auto-accélérateur permet de comprendre les faits expérimentaux restés inexpliqués jusqu'ici.

1 - Nous avons noté, dans le cadre de la représentation d'ENIKOLOPYAN, un écart entre deux valeurs du même paramètre α déterminées par deux procédés différents, à partir des résultats expérimentaux. Or nous avons vu que cet écart entre les deux valeurs de α pouvait s'interpréter en disant qu'il n'y avait pas assez de formaldéhyde pour rendre compte de la vitesse maximum observée, ou si l'on veut, que l'auto-accélération était trop grande pour que la concentration stationnaire de formaldéhyde permette d'en rendre compte.

Désormais, comme nous introduisons un nouveau phénomène auto-accélérateur, nous pouvons comprendre, sans hypothèses supplémentaires, qualitativement au moins, (puisque l'on ne connaît pas la loi de variation de l'efficacité de la paroi en fonction du temps), qu'il puisse exister un tel

écart entre les deux valeurs de α , puisqu'à supposer la vitesse établie à une certaine valeur du seul fait du branchement dégénéré, elle augmentera encore si l'on tient compte de ce nouveau phénomène auto-accélérateur.

2 - Pendant la période d'induction la quantité d'eau qui reste fixée sur la paroi par suite du traitement préalable du réacteur à la vapeur d'eau est grande par rapport à celle qui provient de la réaction. Mais à mesure que celle-ci progresse, la quantité d'eau qui existait à l'instant initial devient peu à peu négligeable devant celle qui s'accumule. Il est, dans ces conditions, vraisemblable de penser que la vitesse est davantage affectée au début de la réaction qu'au moment où elle est maximum : cela revient à dire que la période d'induction variera plus que la vitesse maximum à la suite d'un traitement à la vapeur d'eau des parois du réacteur.

3 - Il est maintenant possible d'interpréter certains au moins des résultats expérimentaux, apparemment anormaux, rapportés au chapitre I de cette seconde partie, à propos de l'oxydation lente du méthane accélérée par l'addition systématique d'une petite quantité de formaldéhyde.

- a) Dans les représentations antérieures (1ère partie) la vitesse de la réaction, dans un réacteur donné et à une température déterminée, était considérée comme définie uniquement par les concentrations de CH_4 , O_2 et HCHO ; dans cette optique, l'addition d'une concentration de formaldéhyde égale à x_{max} devrait supprimer complètement la période d'induction.

En fait nous avons montré qu'il faut tenir compte d'un nouveau facteur : l'état de la paroi à un instant donné.

Or celle-ci a, au début d'une réaction, un pouvoir de rupture des chaînes plus grand qu'au moment où la vitesse maximum est atteinte, qu'on ajoute ou non du formaldéhyde. Il est donc impossible, si l'on ajoute initialement une concentration de formaldéhyde égale à $x_{\max}$ de supprimer la période d'induction puisque la vitesse va continuer à augmenter en même temps que la paroi va évoluer.

Il n'est pas impossible, à priori, que dans d'autres conditions de paroi, l'effet auto-accélérateur lié à l'évolution de celle-ci soit négligeable de sorte que le formaldéhyde supprimerait alors complètement la période d'induction. Il se peut que ENIKOLOPYAN (8) et les autres auteurs (3 en particulier) qui ont observé cet effet se soient trouvé dans ces conditions (peut-être réacteur moins dégazé ou vieilli).

- b) Les courbes $\Delta p(t)$ présentent, nous l'avons vu, des accidents, et ce fait ne pouvait d'aucune manière être expliqué précédemment. Supposons que l'on effectue une addition de formaldéhyde et admettons que la paroi, tout en se modifiant pendant la réaction, n'évolue cependant que lentement par rapport à l'oxydation du formaldéhyde. Tout se passe alors comme si l'on effectuait une addition de formaldéhyde à un mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ dans un réacteur dont la paroi possède un grand pouvoir de rupture. La vitesse de réaction va tendre vers la valeur limite obtenue avec un tel pouvoir de rupture, valeur que nous noterons v_1 .

Si l'on a fait une addition suffisante de

...

formaldéhyde, la vitesse atteindra v_1 par valeurs décroissantes.

Mais la paroi va se mettre à évoluer, le pouvoir de rupture va diminuer, la vitesse va augmenter, pour tendre vers une valeur v_2 obtenue normalement lorsque la paroi a un faible pouvoir de rupture. On voit donc que si l'on observe d'abord une décroissance de la vitesse de réaction il n'est pas impossible de la voir ensuite réaugmenter. On peut en quelque sorte considérer que s'il en est ainsi, les deux phénomènes auto-accélérateurs, pourraient à la limite être supposés séparés dans le temps (figure 14).

- c) Par contre, le phénomène de catalyse mutuelle ne peut être expliqué pour le moment. Il sera examiné au cours de la troisième partie.

4 - Dans l'oxydation lente du méthane, la consommation des réactifs tend à faire décroître la vitesse de réaction ; l'évolution de l'état de la paroi tend au contraire à l'accroître. On conçoit donc que dans certaines conditions, il puisse y avoir une certaine compensation entre ces deux phénomènes antagonistes. Ceci expliquerait que dans certaines expériences, la vitesse demeure sensiblement égale à sa valeur maximum jusqu'à ce que la réaction parvienne à un avancement assez grand.

SEMENOV, dans un ouvrage paru récemment (⁵), soupçonne à ce propos, un effet de l'eau, disant : (p. 117)

"Je considère que cet effet surprenant requiert une étude soigneuse, car quelque idée neuve en cinétique pourrait résulter de cette étude....".

5 - Vieillissement. On comprend maintenant que selon l'importance respective des phases successives de

manipulation et de dégazage on puisse observer des évolutions diverses de réacteur aussi bien par augmentation de la vitesse que par diminution. C'est effectivement ce que nous avons observé et qui nous avait particulièrement gêné pour parvenir à une conclusion valable. D'autres auteurs avaient d'ailleurs noté des faits analogues (19 en particulier).

Remarque

On a mis en évidence un nouveau phénomène auto-accélérateur par évolution de l'état de la paroi. On pourrait se demander si, à lui seul, il ne suffirait pas à expliquer toute l'auto-accélération. Pour s'en rendre compte, il serait tentant d'essayer d'ajouter une grande quantité d'eau avant la réaction et de voir si la période d'induction ne serait pas alors complètement supprimée.

Mais ceci ne permettrait pas de s'en rendre compte car :

- malgré l'addition préalable d'eau en quantité notable, rien ne permet de penser que la paroi ne va pas continuer à évoluer au cours d'une expérience ;
- l'évolution peut d'ailleurs être due, en partie au moins, à d'autres particules que l'eau, des radicaux par exemple.
- de plus, il convient de remarquer que lorsqu'on mesure des variations de pression, on suit en réalité, non pas la réaction d'oxydation du méthane en formaldéhyde, qui s'effectue sans augmentation de pression mais l'oxydation du formaldéhyde lui-même dont la vitesse est forcément nulle initialement lorsqu'on n'en ajoute pas au préalable.

C - GENERALISATION DE LA NOTION DE PAROI-REACTIF.

Un phénomène auto-accélérateur assez semblable à celui mis en évidence ici, a été trouvé par PRETTRE à propos de l'oxydation lente de l'hydrogène (^{26}) ; cet auteur pense en effet qu'au cours d'une expérience, la vitesse de la réaction se modifie, non seulement du fait des variations des concentrations des réactifs et des produits, mais aussi en raison du changement des conditions de surface. Il admet par ailleurs que ce changement est dû à une fixation d'eau par la paroi.

L'oxydation lente du méthane et celle de l'hydrogène constituent deux exemples de réactions apparemment homogènes, qui en fait comportent un processus hétérogène même lorsque le réacteur est fait d'un matériau réputé inerte comme le pyrex ou la silice. On sait bien qu'il existe ainsi de nombreuses réactions qui dépendent en fait de la nature et de l'état des parois, bien qu'elles s'effectuent entre des gaz. En général on met en évidence l'existence d'un processus hétérogène dans de telles réactions en modifiant le rapport S/V ou la nature de la paroi. Mais cette opération ne peut s'effectuer qu'en déplaçant le réacteur, et obligatoirement la place des thermocouples de mesure et de régulation. En fin de compte si, l'opération ayant été effectuée, on constate une variation de la vitesse de l'ordre de 20 à 30 % on restera dans le doute pour interpréter cette variation comme étant représentative d'un phénomène réel ou simplement rendant compte de la perturbation du dispositif expérimental. Par contre, avec notre procédé, qui consiste à modifier l'état de la paroi en faisant agir sur celle-ci un gaz, on ne perturbe rien des autres conditions expérimentales et, finalement, on peut porter un jugement sur des variations aussi petites que 5 à 10 %. On peut donc déceler des processus hétérogènes de faible importance, en apparence tout au moins.

L'étude de l'influence d'un traitement de la paroi d'un réacteur par la vapeur d'eau (ou un autre gaz) sur la vitesse d'une réaction constitue donc, à notre avis, un procédé intéressant pour rechercher si cette réaction comprend des processus hétérogènes.

Sous un autre point de vue les exemples de l'oxydation lente du méthane et de l'hydrogène attirent l'attention sur le fait qu'au cours d'une réaction, l'état de la paroi peut évoluer et que ce phénomène peut modifier la vitesse d'un processus hétérogène et par suite la vitesse de la réaction globale. Nous sommes donc amenés à considérer que la paroi est un réactif, qui au même titre que les autres peut varier au cours du temps de la réaction.

Suivant le type du processus hétérogène affecté, une telle évolution tendra à donner à la réaction une allure auto-accélérée ou auto-inhibée. D'une manière générale lorsqu'une réaction a une allure en fonction du temps qu'il est difficile d'interpréter de façon classique on peut se demander si un tel phénomène ne doit pas être pris en considération.

°
° °
°

3 ème P A R T I E

PROPOSITION D'UN MECANISME
POUR LA REACTION D'OXYDATION
LENTE DU METHANE VERS 450 - 500°

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons montré qu'au cours d'une expérience d'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex (ou en silice), l'état de la paroi évolue (en particulier sous l'action de l'eau formée) ; l'efficacité de la paroi vis à vis du processus, hétérogène, de rupture des chaînes diminue alors et ce phénomène contribue à donner à la réaction une allure auto-accélérée. On peut se demander si ce nouveau facteur est le seul dont ENIKOLOPYAN (⁷_{II}) n'a pas tenu compte dans la représentation qu'il a proposée.

Il convient de remarquer en particulier que cette représentation symbolique et nécessairement schématique n'envisage les porteurs de chaînes que d'une manière globale, en les assimilant tous à une seule espèce de concentration n . Ceci revient à supposer implicitement que les concentrations des divers porteurs de chaînes sont proportionnelles entre elles, ce qui a d'ailleurs été démontré (⁹_{II}), tout au moins sous certaines conditions. Mais les rapports de proportionnalité pourraient éventuellement dépendre de la concentration en formaldéhyde, ce qui est exclu par la représentation d'ENIKOLOPYAN.

A ce stade de nos recherches, il nous a paru difficile de préciser davantage les choses en conservant le mode de représentation symbolique utilisé par l'Ecole Russe et par nous dans les deux premières parties du présent travail. Aussi avons nous alors cherché à préciser la nature des porteurs de chaînes et des processus élémentaires impliqués dans l'oxydation lente du méthane vers 450-500° C. Tenant compte des nombreuses recherches antérieures et des résultats nouveaux acquis dans le présent travail, nous sommes parvenus, par approximations successives,

à une représentation détaillée et vraisemblable de l'oxydation lente du méthane, qui paraît permettre l'interprétation de tous les faits connus.

Pour la clarté de l'exposé, nous présenterons tout d'abord le mécanisme détaillé que nous proposons ; puis nous montrerons comment, en se basant sur ce mécanisme, on peut rendre compte des faits observés lors de l'oxydation lente du méthane. Enfin, nous discuterons cette nouvelle représentation et nous la comparerons aux schémas cinétiques avancés antérieurement.

Alors que dans les deux premières parties de ce travail nous nous sommes bornés à considérer l'oxydation du méthane dans des réacteurs en pyrex (ou en silice), nous envisagerons également, dans cette troisième partie, le cas de réacteurs d'autres natures.

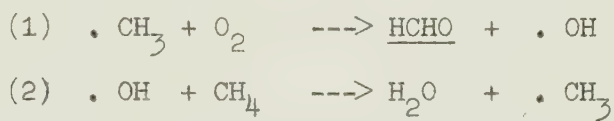
°
° °
°

C H A P I T R E I

*
* *
*

M E C A N I S M E P R O P O S E

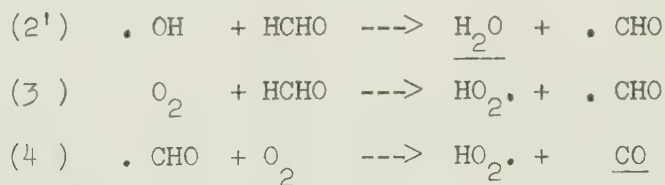
Avec pratiquement tous les auteurs, nous admettons que les chaînes d'oxydation primaire de CH_4 en HCHO sont propagées par les processus :



Quant au processus d'initiation de ces chaînes, il est très vraisemblablement :



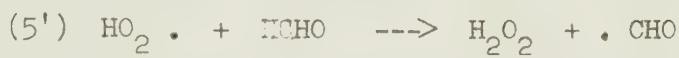
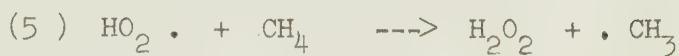
Mais, au fur et à mesure qu'il apparaît du formaldéhyde, celui-ci doit commencer à réagir à son tour :



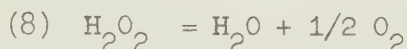
Ces deux derniers processus font apparaître

...

(comme le processus 0) des radicaux $\text{HO}_2 \cdot$, susceptibles de réagir avec CH_4 et avec HCHO :



Vers $450 - 500^\circ \text{C}$, l'eau oxygénée formée n'est certainement pas stable et se décompose selon la réaction globale :



On ne peut guère préciser le mécanisme exact de décomposition de H_2O_2 qui se forme lors de l'oxydation lente du méthane, car on discute encore le mécanisme de décomposition de H_2O_2 pure (^{31} à ^{34}). Il est toutefois vraisemblable que, dans les conditions de l'oxydation du méthane, H_2O_2 doit être attaquée par certains au moins des radicaux libres présents dans le système (en particulier $\cdot \text{OH}$).

L'ensemble des processus écrits précédemment constitue un mécanisme en chaînes, complexe, qui fait intervenir quatre sortes de radicaux libres :



Le schéma précédent suppose que les radicaux $\cdot \text{CH}_3$ et $\cdot \text{CHO}$ réagissent avec O_2 , tandis que les radicaux $\cdot \text{OH}$ et $\text{HO}_2 \cdot$ réagissent avec CH_4 et HCHO . Or, le calcul montre que pour que la vitesse globale d'oxydation du méthane augmente plus vite avec la concentration de CH_4 qu'avec celle de O_2 - ce qu'on observe expérimentalement vers $450 - 500^\circ \text{C}$ - il est nécessaire de supposer que la rupture des chaînes, dans cette réaction, est due essentiellement à des processus qui font disparaître des radicaux $\cdot \text{OH}$ ou $\text{HO}_2 \cdot$:

...

- (6) disparition de $\cdot\text{OH}$
- (7) disparition de $\text{HO}_2\cdot$

Tel est le mécanisme que nous nous proposons d'étudier et de confronter à l'expérience.

Remarquons que les schémas proposés antérieurement pour interpréter certains aspects de l'oxydation lente du méthane (⁵, ⁶ par exemple) impliquaient déjà plusieurs des processus écrits dans le présent mécanisme ; en particulier, le dernier schéma proposé récemment par SEMENOV (⁵) apparaît essentiellement comme un cas particulier - limite du mécanisme présenté ci-dessus.

La comparaison de notre représentation aux autres schémas proposés sera faite au chapitre VI de cette troisième partie.

°
° °
°

C H A P I T R E II

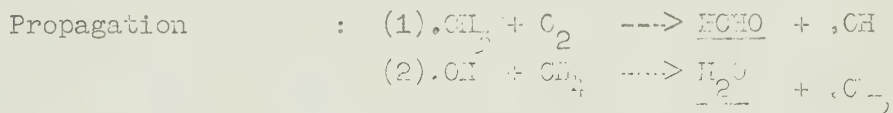
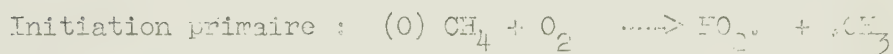
*
*
*

ALLURE AUTO-ACCELERÉE

et

FORMATION DE H_2O_2

Au tout début de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'il ne s'est encore formé que des quantités infinitésimales de HCHO , le mécanisme se réduit pratiquement à :



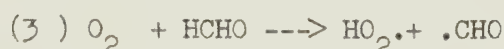
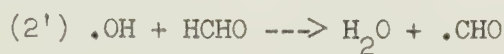
On assiste donc initialement à une oxydation, en chaînes droites, du méthane en formaldéhyde et eau :



Comme le processus d'initiation (0) est extrêmement

lent vers $450 - 500^{\circ} \text{C}$ ($E_0 \# 55 \text{ Kcal}$) (5_{II}), la réaction globale d'oxydation du méthane est elle-même initialement très lente.

Mais, dès qu'il est apparu un peu de formaldéhyde, celui-ci commence à être attaqué par les radicaux .OH et par les molécules d'oxygène :



ce qui amène l'apparition du processus :



Le processus (3) constitue un processus de branchement dégénéré des chaînes, puisqu'il donne naissance à deux radicaux libres aux dépens d'une molécule de formaldéhyde (produit intermédiaire d'oxydation de CH_4).

Ce processus (3) ayant une énergie d'activation très inférieure à celle du processus d'initiation primaire (0) ($E_3 \# 32 \text{ Kcal}$, $E_0 \# 55 \text{ Kcal}$) (5_{II}), il suffit qu'une très petite quantité de formaldéhyde soit apparue pour que la vitesse du processus (3) devienne très supérieure à celle du processus (0). L'ensemble des processus (3) et (4) donne naissance à deux radicaux libres $\text{HO}_2\text{.}$ aux dépens d'une molécule HCHO et de deux molécules O_2 .

En faisant apparaître de nouveaux radicaux libres dans le système, le processus de branchement dégénéré (3) tend à accélérer l'oxydation du méthane. Encore faut-il, pour que cette accélération soit effective, que des radicaux $\text{HO}_2\text{.}$ réagissent avec CH_4 :



...

Or divers recoupements conduisent à penser que le radical $\text{HO}_2\cdot$ est beaucoup moins réactif que le radical $\cdot\text{OH}$ vis à vis des molécules CH_4 et HCHO

$$\left(\begin{array}{l} E_2 \# 8 \text{ Kcal} ; E_5 \# 20 \text{ Kcal} \\ E'_2 \# 2 \text{ Kcal} ; E'_5 \# 9 \text{ Kcal} \end{array} \right) \quad (5)$$

Il n'est donc pas exclu, à priori, que, dans certaines conditions, une proportion notable de radicaux $\text{HO}_2\cdot$ puissent être détruits (en particulier à la paroi du réacteur) avant d'avoir eu pratiquement le temps de réagir, en phase gazeuse, avec le méthane ou le formaldéhyde. Ceci nous conduit à envisager, à priori, les deux cas suivants.

1er cas (limite) : Tous les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ formés sont détruits avant d'avoir pu réagir avec CH_4 ou HCHO . Le mécanisme d'oxydation du méthane se réduirait alors à :

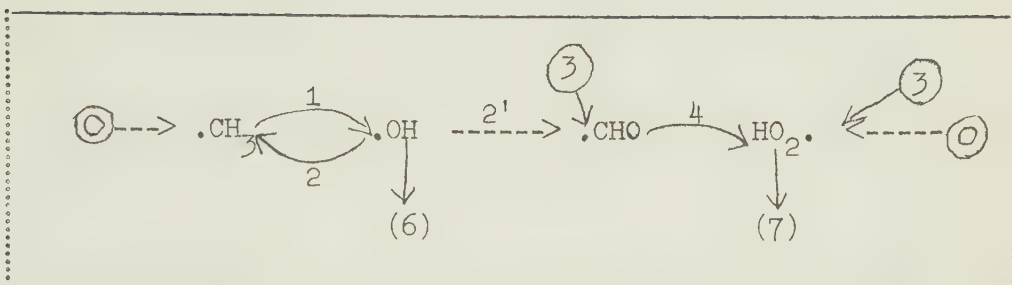
TABLEAU n° 1

Initiation primaire	(0) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$
Propagation	(1) $\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \underline{\text{HCHO}} + \cdot\text{OH}$
	(2) $\cdot\text{OH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \underline{\text{H}_2\text{O}} + \cdot\text{CH}_3$
Branchement dégénéré (inefficace)	(2') $\cdot\text{OH} + \text{HCHO} \longrightarrow \underline{\text{H}_2\text{O}} + \cdot\text{CHO}$
	(3) $\text{O}_2 + \text{HCHO} \longrightarrow \text{HO}_2\cdot + \cdot\text{CHO}$
	(4) $\cdot\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2\cdot + \underline{\text{CO}}$
Rupture	(6) disparition de $\cdot\text{OH}$
	(7) disparition de $\text{HO}_2\cdot$

Dans ces conditions, le mécanisme de la réaction pourrait être schématisé comme suit.

...

Schéma n° 1



Dans ce cas limite, le processus de branchement dégénéré (3) ne conduirait pas à une accélération de l'oxydation lente du méthane, puisque les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ qu'il fait apparaître, disparaîtraient avant d'avoir pu réagir avec CH_4 par le processus (5), c'est-à-dire avant d'avoir pu engendrer de nouvelles chaînes d'oxydation de CH_4 . Autrement dit, le processus de branchement dégénéré (3) serait inefficace, la réaction demeurerait en chaînes droites et ne pourrait pas prendre une allure auto-accélérée. La réaction serait même auto-inhibée par le formaldéhyde formé, car le processus (2') remplace un porteur de chaînes $\cdot\text{OH}$ par un radical $\cdot\text{CHO}$ que le processus (4) transforme en radical $\text{HO}_2\cdot$ inactif.

La vitesse de la réaction, initialement très faible, ne ferait que décroître en fonction du temps.

Enfin, dans ce cas limite, il ne se formerait pratiquement pas d'eau oxygénée, dans la mesure où les processus (6) et (7) n'en donneraient pas en quantité appréciable.

Nous pensons que les expériences d'oxydation lente du méthane effectuées par EGERTON et Coll. (¹⁹) vers 460 - 500° C dans des récipients en verre sodique ou en pyrex recouvert de KOH ou PbO ou Ag ou en or, correspondaient à des conditions proches de ce cas limite. Ces auteurs trouvent en effet que, dans de tels réacteurs, l'oxydation du

méthane est très lente, ne prend pas une allure auto-accélérée et ne donne pratiquement pas d'eau oxygénée. De telles parois seraient donc très efficaces pour détruire les radicaux $\text{HO}_2\cdot$. Notons que si la paroi était également très efficace pour détruire les radicaux $\cdot\text{OH}$, ceci ne ferait que contribuer à rendre la réaction très lente.

2ème cas : Les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ formés peuvent, soit disparaître par un processus de rupture, soit réagir, en phase gazeuse, avec CH_4 ou HCHO .

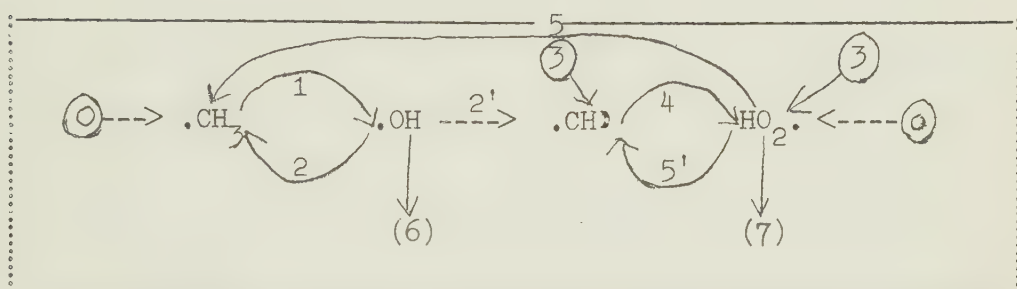
Le mécanisme d'oxydation du méthane s'écrit alors .

TABLEAU n° 2

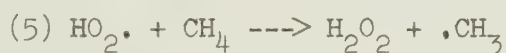
Initiation primaire	:	(0)	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\longrightarrow$	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$	$E_0^{\#} 55 \text{ Kcal}$
		(1)	$\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2$	$\longrightarrow$	$\text{HCHO} + \cdot\text{OH}$	
		(2)	$\cdot\text{OH} + \text{CH}_4$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_3$	$E_2^{\#} 8 \text{ Kcal}$
		(2')	$\cdot\text{OH} + \text{HCHO}$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CHO}$	$E_2'^{\#} 2 \text{ Kcal}$
Branchement dégénéré	:	(3)	$\text{O}_2 + \text{HCHO}$	$\longrightarrow$	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{CHO}$	$E_3^{\#} 32 \text{ Kcal}$
		(4)	$\cdot\text{CHO} + \text{O}_2$	$\longrightarrow$	$\text{HO}_2\cdot + \text{CO}$	
		(5)	$\text{HO}_2\cdot + \text{CH}_4$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{CH}_3$	$E_5^{\#} 20 \text{ Kcal}$
		(5')	$\text{HO}_2\cdot + \text{HCHO}$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{CHO}$	$E_5'^{\#} 9 \text{ Kcal}$
Rupture	:	(6)	disparition de $\cdot\text{OH}$			
		(7)	disparition de $\text{HO}_2\cdot$			
		(8)	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{ O}_2$			

Le mécanisme de la réaction pourrait alors être schématisé comme suit :

Schéma n° 2



Dans ce cas, le processus de branchement dégénéré (3) a une certaine efficacité, puisqu'il donne naissance à des radicaux $\text{HO}_2\cdot$, qui ont maintenant la possibilité de réagir avec CH_4 suivant le processus :

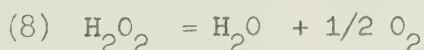


engendrant ainsi de nouvelles chaînes d'oxydation du méthane, avant de disparaître par un processus de rupture (7).

Le formaldéhyde formé tend donc à accélérer la réaction, c'est-à-dire à lui donner une allure auto-accélérée.

L'influence accélératrice de HCHO est d'autant plus forte que le processus (7) est moins fréquent par rapport au processus (5).

Enfin, il se forme maintenant de l'eau oxygénée ; il s'en forme d'autant plus que le processus (7) est moins fréquent vis à vis des processus (5) et (5') ; mais H_2O_2 ne peut évidemment pas s'accumuler en forte concentration, car, au fur et à mesure que sa concentration augmente, H_2O_2 tend à être décomposée de plus en plus vite :



...

Nous pensons que ce second cas correspond aux conditions réalisées lors de l'oxydation du méthane dans des réacteurs en pyrex ou en silice. Il a en effet été observé par tous les auteurs que, dans de tels réacteurs, la réaction prend une allure auto-accélérée : EGERTON et Coll. (¹⁸" , ¹⁹") ont, en outre, décelé la présence de petites quantités de H_2O_2 .

On est donc amené à penser qu'une paroi en pyrex ou en silice est beaucoup moins efficace pour détruire les radicaux HO_2 . qu'une paroi en verre sodique ou qu'une paroi en pyrex recouverte de KOH ou PbO ou Ag ou encore qu'une paroi en or.

En résumé, l'apparition de H_2O_2 et d'une allure auto-accélérée seraient deux conséquences d'un même phénomène : les conditions (en particulier de paroi) sont telles que les radicaux HO_2 . formés ne disparaissent pas tous avant d'avoir pu réagir en phase gazeuse.

°
° °
°

C H A P I T R E I I I

*
* *
*

C O N S E Q U E N C E S C I N E T I Q U E S
D I R E C T E S D U M E C A N I S M E

Dans ce qui suit, nous supposerons : qu'on est dans des conditions (en particulier de paroi) telles que la réaction d'oxydation du méthane ait une allure nettement auto-accélérée. Nous supposerons donc que la réaction implique le mécanisme donné dans le tableau n° 2 ou dans le schéma n° 2 du chapitre II. Dans le présent chapitre, nous nous proposons de déterminer les conséquences cinétiques directes de ce mécanisme, en particulier l'influence des conditions expérimentales sur la vitesse maximum de la réaction et sur la concentration maximum de HCHO au cours d'une expérience ; nous confronterons ces prévisions à l'expérience au chapitre IV. D'après le mécanisme proposé, la vitesse d'oxydation du méthane est donnée par la relation :

$$-\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2) + k_2 (\cdot\text{OH})(\text{CH}_4) + k_5 (\text{HO}_2)(\text{CH}_4)$$

Pour calculer cette vitesse, il convient d'évaluer les concentrations quasi-stationnaires des radicaux libres $\cdot\text{OH}$ et HC_2 . Pour cela, il est nécessaire d'explicitier les processus par lesquels disparaissent ces radicaux, c'est-à-dire les processus de rupture des chaînes (6) et (7).

...

A priori, les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ peuvent disparaître :

- soit à la paroi
- soit, deux à deux, en phase gazeuse.

Le fait de supposer que la réaction prend une allure auto-accélérée, revient à supposer qu'une proportion notable des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ formés réagissent avec CH_4 . Mais ceci n'implique rien quant à l'importance relative des divers processus de rupture, à priori possibles.

Les calculs seraient évidemment extrêmement complexes lorsque plusieurs processus de rupture indépendants auraient des importances comparables.

Aussi nous bornerons nous à examiner les divers cas limites obtenus en admettant successivement que chacun des divers processus de rupture, à priori possibles, est prépondérant devant les autres.

Enfin, nous admettrons, en première approximation, que les processus de décomposition de H_2O_2 formée dans cette réaction, n'ont pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation du méthane. Cette hypothèse simplificatrice sera discutée et justifiée au chapitre V.

A - RUPTURE DE CHAÎNES A LA PAROI.

Rappelons tout d'abord que la vitesse de disparition de radicaux libres $\text{R}\cdot$ à la paroi d'un récipient est de la forme (2) :

$$-\frac{d(\text{R}\cdot)}{dt} = g(\text{R}\cdot)$$

La constante de vitesse g est proportionnelle à l'efficacité de la paroi à détruire les radicaux $\text{R}\cdot$ qui

viennent la heurter ; elle est inversement proportionnelle à la pression P du mélange gazeux considéré ; enfin, g augmente avec le rapport surface/volume du réacteur.

Notons que si, dans une réaction en chaînes, la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi, l'addition de gaz inertes doit accélérer la réaction.

Dans le cas particulier de l'oxydation du méthane, deux cas-limites doivent être examinés suivant que la rupture des chaînes est due essentiellement à la disparition à la paroi, soit des radicaux $\cdot\text{OH}$, soit des radicaux $\text{HO}_2\cdot$.

1er cas : La rupture des chaînes est due essentiellement à la disparition de radicaux $\cdot\text{OH}$ à la paroi.

Alors, la vitesse de rupture des chaînes est $g_6 (\cdot\text{OH})$. En supposant que les radicaux libres sont en concentrations quasi-stationnaires, on calcule :

$$(\cdot\text{OH}) = 2 \frac{k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2) + k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2)}{g_6}$$

$$k_5 (\text{HO}_2\cdot) (\text{CH}_4) = k_2' (\cdot\text{OH}) (\text{HCHO}) + 2k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2) + k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2)$$

On remarque que la concentration des radicaux $\cdot\text{OH}$ augmente linéairement avec (HCHO) et que celle des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ augmente plus vite.

On calcule en outre l'expression suivante pour la vitesse globale d'oxydation du méthane

$$w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = 2 \left[k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2) + k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2) \right] + 2 \frac{k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2) + k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2)}{g_6} k_2 (\text{CH}_4) \left[1 + \frac{k_2' (\text{HCHO})}{k_2 (\text{CH}_4)} \right]$$

...



Dès que l'on a : $k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2) \gg k_0 (\text{CH}_4) (\text{O}_2)$,
l'expression précédente s'écrit plus simplement :

$$w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} \approx 2 k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2) + 2 \frac{k_3 (\text{HCHO}) (\text{O}_2)}{g_6} k_2 (\text{CH}_4) \left[1 + \frac{k_2' (\text{HCHO})}{k_2' (\text{CH}_4)} \right]$$

Cette vitesse augmente plus vite que proportionnellement à (HCHO) . La vitesse de formation de HCHO , qui est proportionnelle à $(\cdot\text{OH})$, augmente elle aussi.

La concentration de HCHO augmente, puis atteint une valeur maximum. Nous admettrons, comme l'expérience nous l'a montré, que ce maximum est atteint à faible avancement ; alors on peut admettre que les concentrations instantanées de CH_4 et O_2 sont encore égales à leurs valeurs initiales $(\text{CH}_4)_0$ et $(\text{O}_2)_0$.

On peut alors démontrer la relation :

$$(\text{HCHO})_{\text{max}} \approx \frac{k_2 (\cdot\text{OH}) (\text{CH}_4)_0}{k_5' (\text{HO}_2\cdot) - k_3 (\text{O}_2)_0}$$

qui donne, tous calculs faits :

$$\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \approx \left[\left(\frac{g_6}{2k_2' (\text{CH}_4)_0} \right)^2 + \frac{k_5}{k_5'} \left[\frac{k_2}{k_2'} + \frac{g_6}{2k_2' (\text{CH}_4)_0} \right] \right]^{1/2} - \frac{g_6}{2k_2' (\text{CH}_4)_0}$$

Quant à la vitesse maximum d'oxydation du méthane elle est donnée par la relation

$$w_{\max} = 2 k_3 (\text{HCHO})_{\max} (\text{O}_2)_0 + 2 \frac{k_3 (\text{HCHO})_{\max} (\text{O}_2)_0}{g_6} k_2 (\text{CH}_4)_0 \left[1 + \frac{k'_2 (\text{HCHO})_{\max}}{k_2 (\text{CH}_4)_0} \right]$$

1 - Influence des conditions de paroi sur $(\text{HCHO})_{\max}$ et $w_{\max}$.

La courbe de la figure 15 représente $\frac{(\text{HCHO})_{\max}}{(\text{CH}_4)_0}$ en fonction de $\frac{g_6}{2k'_2 (\text{CH}_4)_0}$ à température constante, dans

le cas où l'on a :

$$\frac{1}{2} \frac{k_5}{k'_5} < \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{1/2}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{k'_2 k_5}{k_2 k'_5} < 4$$

Rappelons que g_6 augmente avec le rapport s/v du réacteur et avec l'efficacité de la paroi. Par conséquent, $(\text{HCHO})_{\max}$ décroît si s/v augmente ou si l'efficacité de la paroi augmente. D'après l'expression de $w_{\max}$, il est clair que, sous l'influence des mêmes facteurs, $w_{\max}$ décroît relativement plus que $(\text{HCHO})_{\max}$. Notons qu'au point I d'intersection de la courbe de la figure 15 avec la première bissectrice, on a : $k'_2 (\cdot\text{OH}) = k_3 (\text{O}_2)_0$.

Cela revient à dire que dans ce cas, au moment où la concentration de HCHO est maximum, le formaldéhyde est attaqué à la même vitesse par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et par les molécules O_2 .

Remarquons que nous nous bornons ici à examiner le cas où l'on a :

$$\frac{k'_2 k_5}{k_2 k'_5} < 4$$

...

En effet, dans le cas contraire, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ augmenterait avec le rapport s/v du réacteur, ce qui, comme nous le verrons au chapitre IV, n'a pas été observé expérimentalement.

2 - Influence de la pression initiale P_0 , à composition constante, sur w_{max} .

Pour un mélange de composition donnée, g_6 est inversement proportionnel à P_0 .

Considérons alors les deux cas extrêmes suivants.

a) $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin de sa valeur maximum $\left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5}\right)^{1/2}$. Dans ces conditions, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$

est sensiblement proportionnel à P_0 et on peut montrer que dans l'expression de w_{max} , le 1er terme $2 k_3 (\text{HCHO})_{\text{max}} (\text{O}_2)_0$ est alors négligeable devant le second. Il en résulte que w_{max} est sensiblement proportionnel à P_0^4 , c'est-à-dire que l'ordre global est voisin de 4.

b) $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin de sa valeur minimum $\frac{1}{2} \frac{k_5}{k'_5}$. On peut montrer que dans l'expression

de w_{max} , le 1er terme devient, au contraire, prépondérant devant le second. Alors, selon que $\frac{k'_2 k_5}{k_2 k'_5}$, tout en étant inférieur à 4, est négli-

geable ou non devant 4, l'ordre global de w_{max} est voisin de 4 ou 2.

Lorsque $\frac{(\text{HCHO})_{\max}}{(\text{CH}_4)_0}$ a une valeur intermédiaire entre les valeurs extrêmes envisagées précédemment, on peut montrer que $w_{\max}$ est la somme de trois termes, le premier proportionnel en gros à P_0^3 , le second à P_0^5 et le troisième à P_0^6 . On n'aurait plus alors un ordre global défini, mais on peut penser que l'ordre global apparent serait assez voisin de 4.

3 - Influence des concentrations initiales, à pression P_0 constante, sur $w_{\max}$.

Notons que g_6 dépend vraisemblablement peu de la composition du mélange réactif.

On peut montrer que si $\frac{(\text{HCHO})_{\max}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin de $\left(\frac{k_2}{k_2'} \frac{k_5}{k_5'}\right)^{1/2}$, $w_{\max}$ varie avec la composition du mélange comme le produit $(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$.

Si $\frac{(\text{HCHO})_{\max}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin de $\frac{1}{2} \frac{k_5}{k_5'}$, $w_{\max}$ est proportionnelle à $(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$ ou à $(\text{CH}_4)_0 (\text{O}_2)_0$ selon que $\frac{k_2'}{k_2} \frac{k_5}{k_5'}$ est négligeable ou non devant 4.

4 - Influence de la température sur $w_{\max}$.

Il est clair que l'expression calculée de $w_{\max}$ n'admet pas une énergie d'activation globale parfaitement définie et constante. Mais $w_{\max}$ augmente certainement assez rapidement avec la température, car l'énergie d'activation apparente E est assez élevée du fait que $w_{\max}$ est proportionnelle à la constante de vitesse k_3 du processus de branchement dégénéré (3) et que E_3 est assez élevée ($E_3 \approx 32$ Kcal). En admettant pour les énergies d'activation des processus

élémentaires les valeurs indiquées précédemment, on peut évaluer E à environ 45 - 50 Kcal, si g_6 dépend peu de la température.

2ème cas : La rupture des chaînes est due essentiellement à la disparition de radicaux $HO_2.$ à la paroi.

Au tout début de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'il ne s'est encore pratiquement pas formé de HCHO, la rupture des chaînes nécessite la disparition de radicaux $.OH$. Mais la concentration des radicaux $HO_2.$ augmentant plus vite que celle des radicaux $.OH$, il n'est pas absurde d'envisager, à priori, le cas limite où, dès qu'il s'est formé une petite quantité de HCHO, la rupture des chaînes serait dûe essentiellement à la disparition de radicaux $HO_2.$ à la paroi.

Supposons de plus qu'on a alors :

$$k_3 (HCHO) (O_2) \gg k_0 (CH_4) (O_2)$$

Dans ces conditions, la vitesse de rupture des chaînes est $g_7 (HO_2.)$ et on calcule, comme précédemment :

$$(HO_2.) \neq 2 \frac{k_3 (HCHO) (O_2)}{g_7}$$

$$k_2' (.OH) (HCHO) = k_5 (HO_2.) (CH_4) + k_0 (CH_4) (O_2)$$

On remarque que la concentration des radicaux $HO_2.$ augmente proportionnellement à (HCHO), tandis que celle des radicaux $.OH$ reste sensiblement constante. On calcule en outre l'expression suivante pour la vitesse globale d'oxydation du méthane :

$$w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} \approx 2 \frac{k_3 k_2 k_5 (\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)}{k_2' g_7} \left[1 + \frac{k_2' (\text{HCHO})}{k_2 (\text{CH}_4)} \right]$$

On voit que la vitesse d'oxydation du méthane augmente avec (HCHO). Rappelons que cette expression limite n'est valable qu'à partir du moment où une certaine concentration de HCHO est apparue ; auparavant la vitesse est en fait plus faible, parce qu'alors, des radicaux .OH participent également à la rupture des chaînes.

La vitesse de formation de HCHO, qui est proportionnelle à (.OH) demeure sensiblement constante.

La concentration de HCHO augmente, puis atteint une valeur maximum. Nous admettrons, comme dans le cas précédent, que ce maximum est atteint à faible avancement. On peut alors démontrer la relation :

$$(\text{HCHO})_{\text{max}} \approx \frac{k_2 (\text{.OH}) (\text{CH}_4)}{k_5' (\text{HO}_2\text{.}) + k_3 (\text{O}_2)}$$

qui donne, tous calculs faits :

$$\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \approx \frac{1}{2} \left[\left(\frac{g_7}{2k_5' (\text{CH}_4)_0} \right)^2 + 4 \frac{k_2 k_5}{k_2' k_5'} \right]^{1/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{g_7}{2k_5' (\text{CH}_4)_0} \right)$$

Quant à la vitesse maximum d'oxydation du méthane, elle est donnée par la relation :

$$w_{\text{max}} \approx 2 \frac{k_3 k_2 k_5 (\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0}{k_2' g_7} \left[1 + \frac{k_2' (\text{HCHO})_{\text{max}}}{k_2 (\text{CH}_4)_0} \right]$$

...

1 - Influence des conditions de paroi sur $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ et w_{max} .

La courbe de la figure 16 représente $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ en fonction de $\frac{g_7}{2k'_5(\text{CH}_4)_0}$ à température constante.

Par conséquent, comme g_7 augmente avec le rapport s/v du réacteur et avec l'efficacité de la paroi, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ décroît si s/v augmente ou si l'efficacité de la paroi augmente. Sous l'influence des mêmes facteurs, w_{max} décroît relativement plus que $(\text{HCHO})_{\text{max}}$. Notons qu'au point I d'intersection de la courbe de la figure 16 avec la première bissectrice, on a :

$$k'_5 (\text{HO}_2\cdot) = k_3 (\text{O}_2)$$

Cela revient à dire que dans ce cas particulier et au moment où la concentration de HCHO est maximum, le formaldéhyde est attaqué à la même vitesse par les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et par les molécules O_2 .

2 - Influence de la pression initiale totale P_0 , à composition constante, sur w_{max} .

Pour un mélange de composition donnée, g_7 est inversement proportionnel à P_0 .

Considérons alors les deux cas extrêmes suivants .

a) $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin de sa valeur maximum

$\left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{1/2}$. Dans ces conditions, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ est sensi-

blement proportionnel à P_0 . Il en résulte que w_{max} est sensiblement proportionnel à P_0^4 , c'est-à-dire que l'ordre

global est voisin de 4.

$$b) \frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \text{ est très petit devant sa valeur}$$

maximum.

$$\text{Alors, le terme } \frac{k'_2(\text{HCHO})_{\text{max}}}{k_2(\text{CH}_4)_0} \text{ est petit devant 1}$$

et w_{max} est encore sensiblement proportionnel à P_0^4 .

$$\text{Lorsque } \frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \text{ a une valeur intermédiaire entre}$$

les valeurs extrêmes envisagées précédemment, on peut montrer que w_{max} est la somme de deux termes, le premier proportionnel en gros à P_0^4 et le second à P_0^5 . On n'aurait plus alors un ordre global défini, mais l'ordre global apparent serait compris entre 4 et 5.

3 - Influence des concentrations initiales, à pression P_0 constante, sur w_{max} .

Comme g_6 , g_7 dépend vraisemblablement peu de la composition du mélange réactif.

On peut montrer que w_{max} varie généralement avec la composition du mélange comme le produit $(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$.

Notons toutefois que pour des valeurs de $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$

intermédiaires, l'ordre apparent par rapport à CH_4 pourrait être légèrement supérieur à 2.

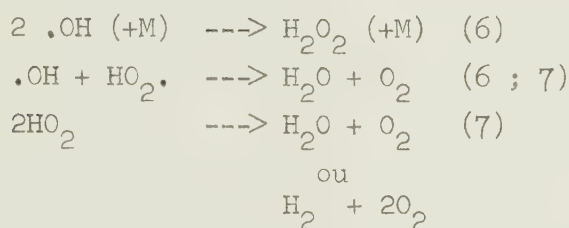
4 - Influence de la température sur w_{max} .

L'expression calculée de w_{max} n'admet pas une énergie d'activation globale E parfaitement définie et constante. Mais w_{max} augmente certainement rapidement avec la température ; on peut évaluer E à environ 60 Kcal, si g_7 dépend peu de la température.

...

B - RUPTURE DE CHAINES EN PHASE GAZEUSE.

Dans l'oxydation lente du méthane, la rupture des chaînes, si elle avait lieu en phase gazeuse, pourrait être due à l'un ou l'autre des processus suivants :



Nous n'exposerons pas ici en détail l'étude des divers cas limites correspondant à la prépondérance de l'un des trois processus de rupture devant les deux autres, car, comme nous le verrons au chapitre IV, dans l'oxydation lente du méthane, la rupture des chaînes en phase gazeuse ne semble devenir importante devant la rupture à la paroi que dans des conditions (en particulier de paroi) très spéciales. Nous nous bornerons donc à résumer ici les conclusions essentielles de notre étude.

Quel que soit le processus de rupture prépondérant, on calcule que la concentration maximum du formaldéhyde est donnée par la relation :

$$\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \approx \left(\frac{k_2 k_7}{k_2' k_5} \right)^{1/2}$$

du moins si les processus de branchement dégénéré et de rupture ne sont pas d'importance comparable aux autres processus.

Rappelons que, lorsque la rupture des chaînes était supposée avoir lieu essentiellement à la paroi, nous avons

...

trouvé que $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ tendait vers cette valeur $\left(\frac{k_2 k_5}{k_2' k_5'} \right)^{1/2}$ lorsque l'efficacité de la paroi tendait vers zéro.

Tant que le mécanisme d'oxydation du méthane est entièrement homogène, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ est évidemment indépendant du rapport surface/volume du réacteur et il en est de même pour la vitesse d'oxydation de CH_4 .

Le calcul montre que la vitesse maximum w_{max} d'oxydation du méthane est maintenant proportionnelle au produit $(\text{CH}_4)_0^{3/2} (\text{O}_2)_0^{1/2}$, c'est-à-dire est d'ordre global égal à 2, sauf dans le cas où le processus de rupture prépondérant serait (6) et où ce processus de combinaison des radicaux .OH nécessiterait des triples chocs (dans ce cas particulier, on aurait $w_{\text{max}} \sim \frac{(\text{CH}_4)_0^{3/2} (\text{O}_2)_0^{1/2}}{(\text{M})_0^{1/2}}$ et

w_{max} serait d'ordre global égal à $3/2$ seulement). Enfin, lorsque la rupture des chaînes est supposée homogène, w_{max} augmente beaucoup moins vite avec la température que lorsque la rupture était supposée avoir lieu à la paroi. En effet, la constante de vitesse k_3 du processus de branchement dégénéré (3) ($E_3 \approx 32$ Kcal) n'intervient plus dans l'expression de w_{max} qu'à la puissance $1/2$, de sorte que l'énergie d'activation apparente E est inférieure aux valeurs prévues précédemment.

On peut maintenant évaluer que E serait de l'ordre de 30 à 40 Kcal, suivant le processus de rupture prépondérant.

° °

...

C O N C L U S I O N

L'étude mathématique du mécanisme proposé nous a essentiellement permis de mettre en évidence les faits suivants .

1 - Si la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi, on prévoit que :

a) Lorsqu'on augmente le rapport s/v du réacteur, $w_{\max}$ décroît relativement plus que $(\text{HCHO})_{\max}$.

b) Pour une composition constante du mélange réactif, $w_{\max}$ augmente généralement avec la pression initiale totale P_0 sensiblement comme P_0^4 (ordre global voisin de 4).

Pour une pression initiale P_0 constante, $w_{\max}$ varie en général avec la composition du mélange réactif sensiblement comme le produit

$$(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0.$$

c) L'énergie d'activation globale apparente (pour $w_{\max}$) est comprise entre 45 et 60 Kcal environ, si l'efficacité de la paroi dépend peu de la température.

2 - Si la rupture des chaînes se fait essentiellement en phase gazeuse, on prévoit que :

a) $(\text{HCHO})_{\max}$ et $w_{\max}$ sont évidemment indépendants du rapport s/v du réacteur.

b) $w_{\max}$ varie en général comme le produit $(\text{CH}_4)_0^{3/2} (\text{O}_2)_0^{1/2}$, c'est-à-dire que l'ordre global est généralement égal à 2.

c) L'énergie d'activation globale apparente est comprise entre 30 et 40 Kcal.

°
° °
°

C H A P I T R E IV

*
* *
*

C O N F R O N T A T I O N A L ' E X P E R I E N C E

I - CARACTERISTIQUES CINETIQUES ESSENTIELLES.

L'examen des résultats expérimentaux observés à propos de l'oxydation lente du méthane, vers 450 - 500° C, dans des réacteurs en pyrex ou en silice montre que généralement les caractéristiques cinétiques de la réaction sont semblables à celles prévues au départ du mécanisme précédent lorsqu'on suppose que la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi du réacteur. (cf Annexe II).

- a) Lorsqu'on augmente le rapport s/v du réacteur, $w_{\max}$ décroît relativement plus que $(\text{HCHO})_{\max}$.
- b) Pour une composition constante du mélange réactif, $w_{\max}$ augmente sensiblement avec la pression initiale totale P_0 comme P_0^4 (ordre global voisin de 4) ; par ailleurs, à pression initiale P_0 constante, $w_{\max}$ varie sensiblement avec la composition du mélange réactif comme le produit $(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$.
- c) L'énergie d'activation globale de la réaction (pour $w_{\max}$) est élevée : elle est généralement voisine de 60 Kcal, en particulier dans le cas d'un réacteur en pyrex.
- d) Notons enfin, qu'en accord avec l'hypothèse d'une rupture des chaînes à la paroi,

...

l'addition de gaz inertes accélère la réaction.

L'efficacité d'une paroi en pyrex augmente encore si on la recouvre de K Cl, car l'oxydation du méthane est alors plus lente que dans un réacteur en pyrex ordinaire (19 ; 21).

" "

Au contraire le traitement d'un réacteur en pyrex à la vapeur d'eau (cf. 2ème partie) diminue l'efficacité de la paroi à détruire des porteurs de chaînes : en effet, la réaction est alors plus rapide. Au cours d'une expérience, l'état de la paroi subit une évolution, causée, en partie au moins, par l'eau formée. Il en résulte que, dans un réacteur en pyrex, l'allure auto-accélérée de la réaction est dûe, non seulement au formaldéhyde formé, mais aussi à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une expérience. D'une façon générale, ces deux facteurs auto-accélérateurs interviennent simultanément, mais leur importance relative dépend des conditions opératoires, en particulier de l'état de la paroi avant une manipulation.

Une paroi en pyrex traité à HF est encore beaucoup moins efficace qu'une paroi traitée à la vapeur d'eau, pour détruire des porteurs de chaînes, car l'oxydation du méthane est beaucoup plus rapide encore. Une paroi en pyrex traitée à HF peut même être si peu efficace que la rupture des chaînes en phase gazeuse peut devenir importante. C'est ainsi que dans les réacteurs en pyrex fraîchement traités à HF, qui ont été utilisés par EGERTON et Coll. (¹⁹/_"), l'oxydation lente du méthane présente des caractéristiques cinétiques plus proches de celles prévues avec des ruptures de chaînes homogènes qu'avec des ruptures de chaînes à la paroi.

a) EGERTON et Coll. (¹⁹/_") ont étudié comparativement la réaction dans des ballons en pyrex traité à HF

de différents diamètres ($0,8 < s/v < 2 \text{ cm}^{-1}$) ; les résultats expérimentaux montrent que, lorsque le rapport s/v augmente, $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ demeure pratiquement inchangé et w_{max} ne diminue que très peu.

b) Pour un mélange réactif donné, w_{max} augmente sensiblement avec la pression initiale totale comme P_0^n , avec $n \# 2,2$ à $2,4$ (^{18}) ; l'ordre global est donc un peu supérieur seulement à 2 et est très inférieur à 4.

c) L'énergie d'activation globale de la réaction (pour w_{max}) est assez faible : 35 à 42 Kcal. Cette valeur est inférieure à celle observée dans un ballon en pyrex ordinaire.

d) Notons enfin que l'addition de gaz inertes n'a qu'un effet accélérateur faible (plus faible que dans un réacteur en pyrex ordinaire).

Les courbes de la figure 17 schématisent l'allure de la réaction dans des réacteurs en pyrex traité ou non, toutes autres choses égales par ailleurs.

REMARQUES :

1 - Si, dans certaines conditions, la rupture des chaînes se faisait notablement à la fois en phase gazeuse et à la paroi, on s'attendrait alors à observer des caractéristiques cinétiques intermédiaires entre celles correspondants aux cas limites examinés précédemment.

Il est possible qu'il en ait été ainsi dans les expériences effectuées par EGERTON et Coll. (^{19}) dans un réacteur en pyrex traité à HF et vieilli : en effet, l'ordre

global est alors 3,2 et l'énergie d'activation voisine de 50 Kcal.

Notons que dans un tel cas intermédiaire, si l'efficacité de la paroi variait peu avec la température, une élévation de celle-ci tendrait à rendre la rupture homogène prépondérante devant la rupture à la paroi et l'énergie d'activation globale tendrait alors à diminuer lorsque la température augmente ; mais pour pouvoir pratiquement observer ce phénomène, il faudrait étudier la réaction dans un assez large domaine de température.

2 - Au chapitre III, nous avons montré, au départ du mécanisme proposé, que si la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi, (ce qui est en particulier le cas de réacteurs en pyrex non traité), la vitesse maximum $w_{\max}$ varie généralement et sensiblement comme P_0^4 (pour un mélange réactif donné), mais que cette relation théorique n'est qu'approximative, même si l'efficacité de la paroi était rigoureusement la même d'une manipulation à l'autre lorsque la vitesse est maximum.

Il n'est donc pas étonnant que l'ordre global déterminé expérimentalement ne soit pas toujours rigoureusement égal à 4, d'autant plus que la paroi en pyrex voit son efficacité diminuer au cours d'une manipulation et que, par suite, ce n'est probablement qu'en première approximation, qu'on peut considérer que l'efficacité de la paroi est la même d'une manipulation à l'autre, lorsque la vitesse est maximum.

De même, nous avons montré au chapitre III, que lorsque la rupture a lieu essentiellement à la paroi, on s'attend à ce que $w_{\max}$ augmente rapidement avec la température ; mais la réaction n'a pas une énergie d'activation

globale parfaitement définie ; on prévoit seulement qu'elle est élevée : elle serait d'environ 45 - 60 Kcal si l'efficacité de la paroi, au moment où la vitesse maximum est atteinte, était indépendante de la température. Or, il est possible qu'en fait cette efficacité varie avec la température. Par conséquent, l'énergie d'activation apparente déterminée expérimentalement n'a pas une signification quantitative simple et précise. Mais on peut dire qu'une valeur élevée (de l'ordre de 60 Kcal) est compatible avec le mécanisme proposé, dans le cas où la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi.

II - CONCENTRATION MAXIMUM EN FORMALDEHYDE.

Lors d'une expérience d'oxydation lente du méthane, on aurait, d'après le mécanisme proposé (cf. chapitre III)

$$\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \leq \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{1/2}$$

En admettant les valeurs précédemment indiquées pour les énergies d'activation des processus élémentaires (2) (2') (5) et (5') et en supposant, en première approximation, que les constantes d'action de ces processus sont égales, on calcule :

$$\left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{1/2} \quad \text{de l'ordre de } 0,5 \% \text{ (vers } 475^\circ \text{ C)}$$

En accord avec cette évaluation, on a effectivement trouvé expérimentalement des rapports $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$

au plus égaux à 1 % environ vers 475° C ($^{19}_{\text{H}}$). Comme nous l'avons vu au chapitre III, le rapport $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$

est d'autant plus grand et la réaction d'autant plus

...

rapide que la paroi a moins d'importance (s/v faible et efficacité faible).

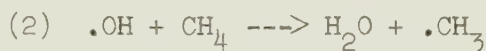
III - IMPORTANCE RELATIVE DES DIVERS PROCESSUS.

On peut se demander quelle est l'importance relative des divers processus qui interviennent dans l'oxydation lente du méthane, en particulier lorsque la concentration de HCHO atteint sa valeur maximum $(\text{HCHO})_{\text{max}}$.

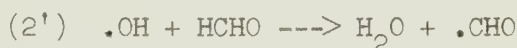
Prenons pour unité la vitesse du processus (3) de branchement dégénéré, c'est-à-dire posons :

$$k_3 (\text{O}_2) (\text{HCHO}) = 1$$

Désignons par n la vitesse relative du processus :



et par n' la vitesse relative du processus :



On a tout d'abord :

$$\frac{n'}{n} = \frac{k'_2 (\cdot\text{OH}) (\text{HCHO})_{\text{max}}}{k_2 (\cdot\text{OH}) (\text{CH}_4)_0} = \frac{k'_2}{k_2} \frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$$

$$\text{Or, on a : } \frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \leq \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{1/2}$$

$$\text{D'où : } \frac{n'}{n} \leq \left(\frac{k'_2 k_5}{k_2 k'_5} \right)^{1/2}$$

En admettant les énergies d'activation indiquées précédemment et en supposant que les constantes d'action de ces processus sont égales, on calcule :

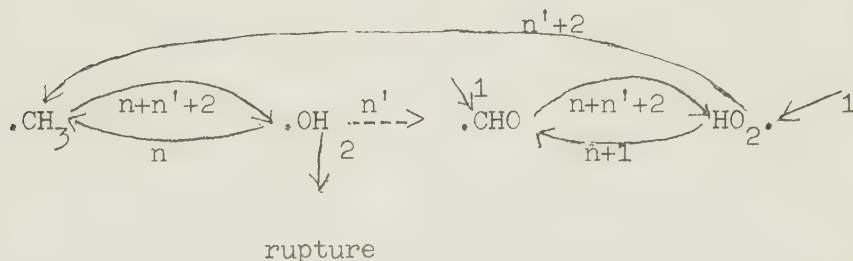
$$\left(\frac{k'_2 k_5}{k_2 k'_5} \right)^{1/2} \quad \text{de l'ordre de } \frac{1}{5} \quad \text{vers } 475^\circ \text{ C.}$$

Etant donné qu'il s'agit là d'une évaluation très

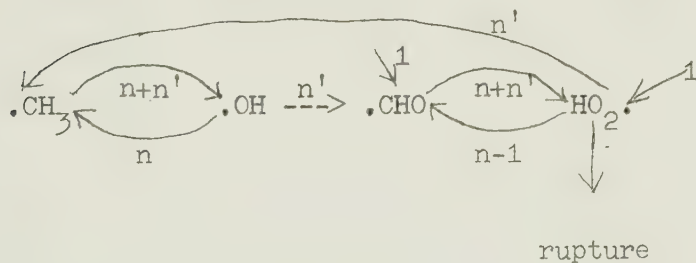
...

approximative, on peut seulement en déduire que lorsque la concentration maximum de HCHO est atteinte aucune des deux grandeurs n et n' n'est probablement négligeable devant l'autre. Quant aux importances relatives des autres processus, elles peuvent facilement être évaluées en fonction de n et n' , en tenant compte du fait que les radicaux libres sont en concentrations quasi-stationnaires et que (HCHO) est à sa valeur maximum (la vitesse de formation de HCHO est alors égale à sa vitesse de consommation). Les importances relatives ainsi calculées pour les divers processus impliqués dans l'oxydation lente de CH_4 sont indiquées dans les schémas donnés ci-dessous, qui, comme le schéma n° 2 du chapitre II de cette troisième partie, symbolisent le mécanisme d'oxydation lente de CH_4 (étant donné qu'on considère la réaction au moment où la concentration de HCHO est maximum, nous avons supposé que $k_0(\text{CH}_4)(\text{O}_2)$ est négligeable devant $k_3(\text{O}_2)(\text{HCHO})$).

A - Cas où la rupture des chaînes impliquerait essentiellement la destruction de radicaux $\cdot\text{OH}$.



B - Cas où la rupture des chaînes impliquerait essentiellement la destruction de radicaux HO_2 .



...

IV - DECROISSANCE DE LA VITESSE APRES SA VALEUR MAXIMUM.

Nous avons montré au chapitre III que, si la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi (ce qui est en particulier le cas avec des réacteurs en pyrex non traité), la vitesse maximum $w_{\max}$ d'oxydation du méthane est donnée par la relation approximative :

$$w_{\max} \propto k_M (\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0 P_0$$

k_M représente la constante de vitesse globale à cet instant.

Pour un mélange réactif donné, $w_{\max}$ varie sensiblement comme P_0^4 , c'est-à-dire que l'ordre global est voisin de 4.

Après l'instant où la vitesse maximum est atteinte, la vitesse quasi-stationnaire $w_{q.st.}$ d'oxydation du méthane est donnée par la relation approchée :

$$w_{q.st.} \propto k (\text{CH}_4)^2 (\text{O}_2) P$$

Or, en fonction du temps, (CH_4) et (O_2) diminuent ; mais P augmente (la réaction globale est : $\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$).

Par conséquent, du seul fait que P croît, on s'attend déjà à ce que $w_{q.st.}$ diminue un peu moins vite que le produit $(\text{CH}_4)^2 (\text{O}_2)$ au cours du temps. $w_{q.st.}$ diminue probablement encore moins vite, car l'efficacité de la paroi continue vraisemblablement à diminuer après l'instant où la vitesse maximum est atteinte ; alors k est supérieur à k_M et augmente.

On constate effectivement que, dans un réacteur en pyrex non traité et après l'instant où elle atteint sa valeur maximum, la vitesse d'oxydation du méthane décroît moins vite que le produit $(\text{CH}_4)^2 (\text{O}_2)$. Ce fait, qui a

...

étonné certains auteurs (cf. SEMENOV (5) p. 117) trouverait donc, à notre avis, une explication assez simple : dans un réacteur en pyrex, la vitesse d'oxydation du méthane, après avoir atteint sa valeur maximum, ne décroît pas très vite parce que la diffusion des porteurs de chaînes à la paroi tend à être gênée par suite de l'augmentation de la pression et aussi parce que l'efficacité de la paroi pour détruire des porteurs de chaînes continue à diminuer en fonction du temps.



C H A P I T R E V

*
* *
*

D I S C U S S I O N

Comme nous venons de le voir, la représentation proposée permet d'interpréter de nombreux faits expérimentaux . Il reste cependant des points à préciser.

I - IMPORTANCE RELATIVE DE LA DESTRUCTION DES RADICAUX OH OU
HO₂, PAR RUPTURE DES CHAINES.

Pour rendre compte du fait que la vitesse d'oxydation lente du méthane augmente plus vite avec (CH₄) qu'avec (O₂), nous avons été amenés à supposer que la rupture des chaînes est due à la destruction de radicaux .OH et HO₂. SEMENOV (5) suppose que ce sont surtout les radicaux .OH qui participent à la rupture des chaînes.

Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre III, le rapport $\frac{(HO_2\cdot)}{(.OH)}$ augmente avec (HCHO). Lorsque la concentration de formaldéhyde atteint sa valeur maximum, on a sensiblement :

$$\frac{(HO_2\cdot)}{(.OH)} \approx \frac{k_2'}{k_5} \frac{(HCHO)_{\max}}{(CH_4)_c}$$

En admettant les valeurs indiquées précédemment

...

pour les énergies d'activation des processus (2') et (5) et en supposant que les constantes d'action de ces deux processus sont voisines, on calcule :

$$\frac{k'_2}{k_5} \quad \# \quad 2.10^5 \quad \text{vers } 475^\circ \text{ C}$$

Par conséquent, lorsque le rapport $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ est voisin

de $0,5 \cdot 10^{-2}$, le rapport $\frac{(\text{HO}_2\cdot)}{(\cdot\text{OH})}$ serait de l'ordre de grandeur de 10^3 vers 475° C .

On peut dès lors se demander si les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ ne participent pas, de façon notable, à la rupture des chaînes, lorsque la concentration de HCHO est voisine de sa valeur maximum. Nous donnons des arguments qui laissent penser que généralement il en est effectivement ainsi.

1 - EGERTON et Coll. (¹⁹_") citent un certain nombre de travaux relatifs à l'oxydation lente de l'hydrogène, qui indiqueraient que des surfaces recouvertes de K Cl sont efficaces pour détruire des radicaux $\text{HO}_2\cdot$, alors que de telles surfaces semblent peu efficaces pour faire disparaître des radicaux $\cdot\text{OH}$. Il semblerait donc, qu'au moins sur certaines parois, les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ disparaissent plus facilement que les radicaux $\cdot\text{OH}$.

2 - Nous avons vu, au cours du chapitre II de cette 3ème partie, que dans certains récipients (par exemple, pyrex traité à PbO (¹⁹_" et ²⁰_")) la réaction ne prend pas une allure auto-accélérée et en même temps il ne se forme pas d'eau oxygénée ; avec EGERTON et Coll. (¹⁹_") nous avons été amenés à penser qu'alors les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ sont pour la plupart détruits à la paroi avant d'avoir pu réagir en phase gazeuse.

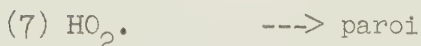
3 - De petites quantités de HCHO accélèrent

...

l'oxydation du méthane. Inversement, le méthane accélère un peu l'oxydation de HCHO dans un réacteur en pyrex, comme nous l'avons vu dans la seconde partie du présent travail. Nous avons alors parlé de "catalyse mutuelle".

Jusqu'ici, nous n'avons pas cherché à expliquer ce phénomène. Le mécanisme proposé permet-il de l'interpréter ?

Ce mécanisme conduit à penser que vers 450 - 500° C, le schéma d'oxydation de HCHO, en l'absence de méthane et dans un réacteur en pyrex, s'écrit, à l'instant initial :



Notons tout d'abord que, d'après ce schéma, H_2O_2 serait le produit moléculaire primaire d'oxydation de HCHO vers 450 - 500° C, ce qui a effectivement été montré en 1957 par des auteurs russes (³⁰).

Désignons alors par w_0 et w_0^* respectivement, les vitesses initiales d'oxydation de HCHO en présence d'une certaine pression d'azote ou de la même pression de CH_4 .

A partir des mécanismes proposés, on calcule

$$w_0 = k_3(\text{HCHO})_0(\text{O}_2)_0 + k_5'(\text{HO}_2\cdot)(\text{HCHO})_0$$

$$w_0^* = k_3(\text{HCHO})_0(\text{O}_2)_0 + k_5'(\text{HO}_2\cdot)^*(\text{HCHO})_0 + k_2'(\cdot\text{OH})^*(\text{HCHO})_0$$

en désignant par $(\text{HO}_2\cdot)^*$ et $(\cdot\text{OH})^*$ les concentrations des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\cdot\text{OH}$ dans l'oxydation de HCHO en présence de méthane.

...

L'expression de w_o^* comporte le terme additif $k_2'(.OH)^*(HCHO)_o$ par rapport à l'expression de w_o . Ceci provient du fait que la présence de CH_4 transforme un certain nombre de radicaux HO_2 . en radicaux $.OH$. Or ces radicaux $.OH$ sont beaucoup plus réactifs que les radicaux HO_2 . ($k_2' \# 10^2 k_5'$ vers $475^\circ C$). Il en résulte que le méthane doit effectivement accélérer l'oxydation de $HCHO$, dans la mesure où la concentration globale $(HO_2.)^* + (.OH)^*$ en présence de CH_4 n'est pas trop inférieure à la concentration $(HO_2.)$ de ces radicaux en l'absence de CH_4 .

Si la rupture des chaînes demeure essentiellement due à la destruction de HO_2 . qu'on soit ou non en présence de méthane, $(HO_2.)^*$ reste égal à $(HO_2.)$ de sorte que l'on a :
 $w_o^* > w_o$ et l'on explique ainsi qualitativement l'accélération par CH_4 de l'oxydation de $HCHO$.

Dans ce cas et si le processus (3) n'est pas prépondérant, on calcule à partir des mécanismes proposés :

$$\frac{w_o^*}{w_o} - 1 \# \frac{k_2'(.OH)^*}{k_5'(HO_2.)} \# \frac{k_5}{k_5'} \frac{(CH_4)_o}{(HCHO)_o}$$

A $475^\circ C$ et pour $\frac{(CH_4)_o}{(HCHO)_o} \# 50$, nous avons trouvé expérimentalement : $\frac{w_o^*}{w_o} - 1 \# 1$

On en déduirait donc, que, dans ces conditions, on a

$$\frac{k_5}{k_5'} \# 20 \cdot 10^{-3}$$

Or en admettant les énergies d'activation indiquées précédemment et des constantes d'action égales pour les processus (5) et (5'), on calcule

$$\frac{k_5}{k_5'} \# 10^{-3} \text{ vers } 475^\circ C$$

...

Ces deux évaluations indépendantes de $\frac{k_5}{k_1}$ ne sont pas incompatibles étant donné les approximations faites dans la seconde évaluation.

Nous venons de montrer qu'on peut comprendre le phénomène de "catalyse mutuelle" si la rupture des chaînes implique encore essentiellement la destruction de radicaux HO_2 . lorsqu'on est en présence de méthane. Mais, comme il apparaît alors des radicaux OH , on peut se demander si le phénomène demeurerait explicable si les radicaux OH participaient à la rupture des chaînes. Dans ce cas, alors que $(\text{HO}_2)^*$ ne pourrait être supérieur à (HO_2) , par contre $(\text{OH})^*$ serait inférieure à la valeur qu'elle avait précédemment et l'expression calculée de $\frac{w_o^*}{w_o}$ serait inférieure à celle déterminée précédemment. Il faudrait alors, pour rendre compte de la "catalyse mutuelle" que l'on ait

$$\frac{k_5}{k_1} > 20 \cdot 10^{-3}$$

Or, nous avons vu que, dans le cas où la rupture n'impliquerait pratiquement que des radicaux OH , $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ au cours d'une expérience d'oxydation du méthane devrait théoriquement être supérieure à $\frac{1}{2} \frac{k_5}{k_1}$ (cf. fig. 15) donc à 10^{-2} étant donné que $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ décroît lorsque le rapport s/v augmente. Or, dans ces conditions, $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ est trouvé expérimentalement nettement inférieur à 10^{-2} .

Par conséquent, si l'on admettait que la rupture des chaînes implique essentiellement des radicaux OH dans l'oxydation lente du méthane, il y aurait incompatibilité entre deux faits expérimentaux :

- valeur de $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ dans l'oxydation de CH_4
- accélération par le méthane de l'oxydation de HCHO .

...

Nous pensons donc que le phénomène de "catalyse mutuelle" constitue un argument pour dire que, dans l'oxydation lente du méthane, la rupture des chaînes n'est pas dûe essentiellement à la destruction de radicaux $\cdot\text{OH}$ lorsque la vitesse est proche de sa valeur maximum.

Notons toutefois que pour pouvoir accorder beaucoup de poids à cet argument, il conviendrait d'étudier systématiquement l'oxydation de HCHO , seul ou en présence d'un gaz inerte ou en présence de CH_4 .

REMARQUES :

1 - On pourrait songer, à priori, à d'autres arguments expérimentaux pour essayer de savoir si la rupture des chaînes implique essentiellement la destruction de radicaux $\cdot\text{OH}$ ou de radicaux $\text{HO}_2\cdot$, lorsque la vitesse est voisine de sa valeur maximum.

a) Comme nous l'avons vu au chapitre III, l'influence des concentrations initiales et du rapport s/v sur la vitesse maximum et sur $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ serait généralement semblable que la rupture des chaînes implique essentiellement $\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$, de sorte qu'il n'est pas possible ainsi de choisir entre ces deux types de rupture.

b) Lorsque la rupture des chaînes est hétérogène, on prévoit que l'énergie d'activation globale (pour w_{max}) serait voisine de 45 - 50 Kcal ou de 60 Kcal, suivant que la rupture est due à la destruction de $\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$ respectivement. Il semblerait donc qu'on ait là un moyen de distinguer ces deux processus de rupture. Mais deux phénomènes rendent difficile la confrontation de ces prévisions avec l'expérience :

- les évaluations précédentes supposent que l'efficacité de la paroi est indépendante

de la température ;

- l'énergie d'activation calculée à priori est plus faible dans le cas où la rupture implique $\cdot\text{OH}$ que dans le cas où elle est due à la destruction de $\text{HO}_2\cdot$; mais l'énergie d'activation serait aussi inférieure à 60 Kcal si la rupture des chaînes se faisait en partie en phase gazeuse.

c) Les relations entre (HCHO) d'une part,
 $w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt}$ et $\frac{d(\text{HCHO})}{dt}$ d'autre part (avant que $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ soit atteinte) différent suivant que la rupture des chaînes implique $\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$. Mais là encore, il est difficile d'utiliser un tel argument, car dans un réacteur en pyrex (ou en silice) l'efficacité de la paroi diminue au cours d'une manipulation suivant une loi inconnue.

2 - Nous avons vu précédemment qu'un certain nombre d'arguments conduisent à penser que lorsque la vitesse est voisine de sa valeur maximum, la rupture des chaînes implique une participation notable de radicaux $\text{HO}_2\cdot$.

On pourrait se demander s'il ne disparaît pas, par rupture des chaînes, autant de radicaux $\cdot\text{OH}$ que de radicaux $\text{HO}_2\cdot$.

Dans le cas particulier où la rupture des chaînes se ferait essentiellement en phase gazeuse, il se pourrait effectivement que le processus :



soit plus facile que les autres processus de rupture homogène.

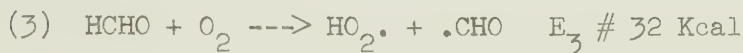
De même, il pourrait arriver que les radicaux $\cdot\text{OH}$ ne disparaissent que très lentement à la paroi en l'absence de radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et inversement, mais qu'en présence l'un de l'autre, les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ réagissent facilement entre eux à la paroi.

II - IMPORTANCE RELATIVE DE L'INITIATION PRIMAIRE ET DU BRANCHEMENT DEGENERÉ.

Dans tout ce qui précède, nous avons admis, comme d'ailleurs tous les auteurs, qu'au moment où la vitesse d'oxydation du méthane est maximum, le processus d'initiation primaire des chaînes :



a une vitesse négligeable devant celle du processus de branchement dégénéré :



Les arguments principaux en faveur de cette hypothèse sont :

- a) le phénomène d'auto-accélération est très net dans certaines conditions.
- b) la forte différence entre les énergies d'activation E_0 et E_3 .

Mais il convient de remarquer que :

- a) l'auto-accélération n'est pas due uniquement au formaldéhyde formé, mais aussi à l'évolution de l'état de la paroi, comme nous l'avons montré dans la seconde partie ;
- b) en supposant que les constantes d'action A_0 et A_3 des processus (0) et (3) sont égales, on calcule effectivement vers 475° C :

$$\frac{k_0}{k_3} \# 10^{-7}$$

D'où, pour $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0} \# 0,5 \cdot 10^{-2} :$

$$\frac{k_0 (\text{CH}_4)_0 (\text{O}_2)_0}{k_3 (\text{HCHO})_{\text{max}} (\text{O}_2)_0} \# 2 \cdot 10^{-5}$$

Le processus (0) aurait bien une vitesse négligeable devant celle du processus (3). Au paragraphe précédent, nous

...

avons été amenés à penser que la valeur réelle de $\frac{k_5}{k_5'}$ était en fait supérieure à celle calculée théoriquement $\frac{k_5}{k_5'}$ à l'aide des énergies d'activation admises et en supposant égales les constantes d'action des processus (5) et (5') ; cela conduit d'ailleurs à penser que $\frac{k_2}{k_2'}$ est au contraire inférieur à sa valeur théorique, puisque l'on a :

$$\left(\frac{k_2}{k_2'} \frac{k_5}{k_5'} \right)^{1/2} \neq \frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$$

Mais, en ce qui concerne les processus (0) et (3), il faudrait que la valeur calculée pour le rapport

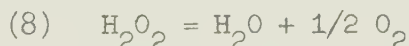
$$\frac{k_0 (\text{CH}_4)_0 (\text{O}_2)_0}{k_3 (\text{HCHO})_{\text{max}} (\text{O}_2)_0}$$

soit erronée par défaut de 4 puissances de 10 environ pour que le processus (0) ne soit pas négligeable devant le processus (3). S'il en était ainsi, le processus (0) contribuerait à expliquer l'accélération par le méthane de l'oxydation du formaldéhyde.

Mais aucun argument ne semble actuellement permettre d'admettre qu'il existe un tel écart de 4 puissances de 10 entre la valeur réelle et la valeur théorique du rapport précité. C'est pourquoi, nous avons supposé l'initiation primaire négligeable devant le branchement dégénéré.

III - ^ RÔLE DE L'EAU OXYGÉNÉE.

Dans le mécanisme d'oxydation de CH_4 que nous avons proposé, nous n'avons pas précisé par quels processus, l'eau oxygénée formée est décomposée :



Il nous paraît pratiquement impossible de préciser actuellement ce point, étant donné qu'on discute encore le mécanisme de décomposition de H_2O_2 pure ($^{31}_{\text{H}}$ à $^{34}_{\text{H}}$).

Quoi qu'il en soit, nous avons supposé, en

...

première approximation que le mécanisme de décomposition de l'eau oxygénée formée n'a pas d'influence sur la vitesse d'oxydation du méthane.

Cette approximation nous semble justifiée par les considérations suivantes :

a) Il est probable que l'eau oxygénée qui se forme dans l'oxydation de CH_4 est attaquée par certains au moins des radicaux libres présents, en particulier par des radicaux $\cdot\text{OH}$:



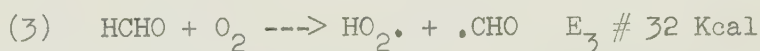
De tels processus remplaceraient quelques radicaux libres par d'autres et ceci n'aurait vraisemblablement pas beaucoup d'influence sur la vitesse globale d'oxydation du méthane.

Mais on pourrait se demander si l'eau oxygénée ne se décompose pas également, de façon notable, selon le processus :



qui constituerait alors un second processus de branchement dégénéré des chaînes dans l'oxydation du méthane. La participation de ce processus a été suggérée par EGERTON et Coll. (19₁₁).

Mais il convient de remarquer que le processus (8b) a une forte énergie d'activation ($E_{8b} \# 50 \text{ Kcal}$) (₁₁³¹) par rapport à celle ($E_3 \# 32 \text{ Kcal}$) du processus de branchement dégénéré (3) dû à HCHO :



Or, dans l'oxydation lente du méthane, la concentration de H_2O_2 est généralement très nettement inférieure à celle de HCHO , de sorte qu'il paraît justifié, en première approximation tout au moins, d'admettre que le processus (8b) ne joue généralement qu'un rôle négligeable par rapport au

...

processus (3) dans la vitesse globale d'oxydation du méthane.

Il convient toutefois de remarquer que dans les expériences effectuées par EGERTON et Coll. (¹⁹) dans des récipients en pyrex traité à HF, la concentration de H_2O_2 devenait supérieure à celle de HCHO ; il n'est donc pas exclu que, dans ces conditions particulières, l'eau oxygénée formée ait pu contribuer un peu, par le jeu du processus (8b), à donner à la réaction son allure auto-accélérée.

b) Dans le présent travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'oxydation du méthane dans un réacteur en pyrex (non traité). Nous avons cherché à contrôler expérimentalement que, dans un tel réacteur, les petites quantités d'eau oxygénée qui se forment n'ont qu'une influence négligeable sur la vitesse globale d'oxydation de CH_4 . Pour cela, nous avons effectué quelques expériences d'oxydation de CH_4 en présence de petites quantités de H_2O_2 systématiquement ajoutées. Nous avons constaté que la réaction est un peu accélérée, mais que cette accélération est du même ordre de grandeur que celle que produirait la même quantité de vapeur d'eau. Nous pensons donc que cet effet était dû essentiellement à une modification de l'état de la paroi du réacteur et que, par suite, dans un réacteur en pyrex ordinaire, le processus de branchement dégénéré (8b) dû à H_2O_2 ne joue qu'un rôle négligeable par rapport au processus de branchement dégénéré (3) dû à HCHO.

REMARQUE :

Dans tout ce travail, nous nous sommes intéressés à l'oxydation lente du méthane vers 450 - 500° C. A plus haute température, le mécanisme de la réaction semble changer, car les caractéristiques cinétiques de la réaction paraissent différentes (³⁵ ; ³).

°
° °
°

...

C H A P I T R E VI

*
* *
*

C O M P A R A I S O N D U M E C A N I S M E
P R O P O S E A U X S C H E M A S A V A N C E S
A N T E R I E U R E M E N T

Le mécanisme que nous proposons pour représenter l'oxydation lente du méthane vers 450 - 500° C n'est pas entièrement nouveau. En effet certains processus de ce mécanisme sont déjà écrits dans des schémas cinétiques, qui ont été avancés antérieurement par divers auteurs pour rendre compte de certains aspects de la réaction.

Il convient en particulier de signaler que le mécanisme proposé récemment (1959) par SEMENOV (⁵) apparaît comme un cas particulier limite du mécanisme plus général étudié dans le présent travail. SEMENOV suppose en effet que la rupture des chaînes est due à la destruction de radicaux .OH à la paroi.

Or, pour les raisons que nous avons indiquées, nous pensons que la rupture des chaînes implique non seulement des radicaux .OH, mais également, de façon notable, voir même prépondérante, des radicaux HO₂. .

De plus, nous avons été conduits à penser que, dans certaines conditions (réacteurs en pyrex traité à HF de EGERTON et Coll.), la rupture des chaînes a lieu notablement en phase gazeuse, la paroi étant alors très peu

...

efficace pour détruire les porteurs de chaînes.

Nous ne pensons pas qu'il soit indispensable, pour expliquer les faits observés, de supposer que, dans certains cas, l'initiation ou le branchement dégénéré des chaînes ait lieu à la paroi, comme l'ont suggéré certains auteurs (en particulier EGERTON et Coll. (¹⁹/₁₁), SEMENOV (⁵/₁₁)), ni que du formaldéhyde s'oxyde de façon hétérogène à la paroi.

Nous pensons plutôt que les différences observées dans les caractéristiques cinétiques de la réaction selon les conditions expérimentales tiennent essentiellement à des différences d'efficacité de la paroi du réacteur pour détruire les porteurs de chaînes.

En accord avec EGERTON et Coll. (¹⁹/₁₁), nous pensons que le processus de branchement dégénéré fait apparaître des radicaux HO_2 , et que l'apparition de H_2O_2 et d'une allure auto-accélérée sont deux phénomènes étroitement liés. Pour EGERTON et Coll., l'apparition simultanée de H_2O_2 et d'une auto-accélération indiquerait que H_2O_2 introduit un nouveau processus important de branchement dégénéré des chaînes. Bien que cette possibilité ne soit pas complètement exclue dans certaines conditions particulières (réacteurs en pyrex traité à HF, dans lesquels on trouve des quantités notables de H_2O_2), nous pensons plutôt que lorsqu'on observe une auto-accélération et la formation de H_2O_2 , ces deux phénomènes simultanés doivent généralement être considérés comme deux conséquences d'une même cause : tous les radicaux HO_2 formés ne sont pas détruits à la paroi de sorte que certains d'entre eux au moins réagissent en phase gazeuse en donnant naissance à de l'eau oxygénée et à de nouvelles chaînes d'oxydation du méthane.

Sur la base du mécanisme proposé et des nouveaux résultats expérimentaux acquis, nous pensons avoir précisé certains points et donné une interprétation de faits

inexpliqués jusqu'ici.

a) A notre sens, le traitement d'un réacteur en pyrex à la vapeur d'eau (ou l'addition de H_2O aux réactifs) accélère l'oxydation lente du méthane parce que l'état de la paroi est modifié, ce qui entraîne une diminution de son efficacité à détruire les porteurs de chaînes. De même, au cours d'une manipulation, la paroi d'un réacteur en pyrex évolue et ceci contribue à donner à la réaction son allure auto-accélérée. Ceci nous a permis de comprendre pourquoi on ne supprime pas complètement la période d'induction en ajoutant aux réactifs la concentration maximum de HCHO qui se forme normalement au cours de la réaction. Nous avons également pu proposer une explication des accidents que présentent, dans certaines conditions, les courbes $\Delta p(t)$ lors de l'oxydation de CH_4 accélérée par l'addition de HCHO. En effet, si l'on n'admettait pas que la paroi évolue au cours d'une expérience, le système serait complètement défini, dans un réacteur donné et à une température donnée, par les concentrations de CH_4 , O_2 et HCHO et on ne pourrait pas alors expliquer ces deux phénomènes.

b) L'analyse mathématique du mécanisme proposé nous a permis de montrer que lorsque la rupture des chaînes a lieu à la paroi, $(HCHO)_{max}$ doit généralement décroître lorsqu'on augmente le rapport s/v du réacteur, ce qu'on observe effectivement dans un réacteur en pyrex.

c) Nous avons montré qu'il est normal de trouver que lorsque la rupture des chaînes a lieu à la paroi, la vitesse d'oxydation du méthane ne décroît pas très vite après qu'elle a atteint sa valeur maximum.

d) Enfin le phénomène de "catalyse mutuelle" entre l'oxydation de CH_4 et celle de HCHO est compatible avec le mécanisme proposé, dans le cas où la rupture des chaînes n'est pas essentiellement due à la destruction des radicaux OH .

Le mécanisme proposé conduit à une représentation de l'oxydation de méthane, qui est beaucoup plus complexe que la représentation symbolique et nécessairement schématique d'ENIKOLOPYAN. Rappelons en effet que cette dernière représentation n'envisageait les porteurs de chaînes que d'une manière globale, en les assimilant tous à une seule espèce. Ceci revenait à supposer implicitement que les concentrations de divers porteurs de chaînes étaient proportionnelles entre elles et que les rapports de proportionnalité étaient indépendants de la concentration du formaldéhyde.

Au contraire, en explicitant les porteurs de chaînes (en particulier $\cdot\text{CH}$ et $\text{HO}_2\cdot$), le mécanisme que nous avons proposé conduit à des relations beaucoup plus complexes entre les concentrations de ces porteurs de chaînes ; en particulier, le rapport $\frac{(\text{HO}_2\cdot)}{(\cdot\text{OH})}$ est une fonction croissante de (HCHO) .

Par ailleurs, la représentation d'ENIKOLOPYAN supposait que la rupture des chaînes avait lieu uniquement à la paroi. Or nous avons été amenés à penser que, dans certaines conditions, elle pouvait se faire notablement en phase gazeuse.

Rappelons enfin que la représentation d'ENIKOLOPYAN ne tenait pas compte de l'évolution de l'état de la paroi

...

au cours d'une manipulation et supposait que l'allure auto-accélérée de la réaction était due uniquement au formaldéhyde formé.

Autrement dit, ENIKOLOPYAN négligeait de nombreux facteurs ; il est donc normal que cette représentation schématique ne constitue qu'une première approximation et ne permette pas d'expliquer toutes les observations.

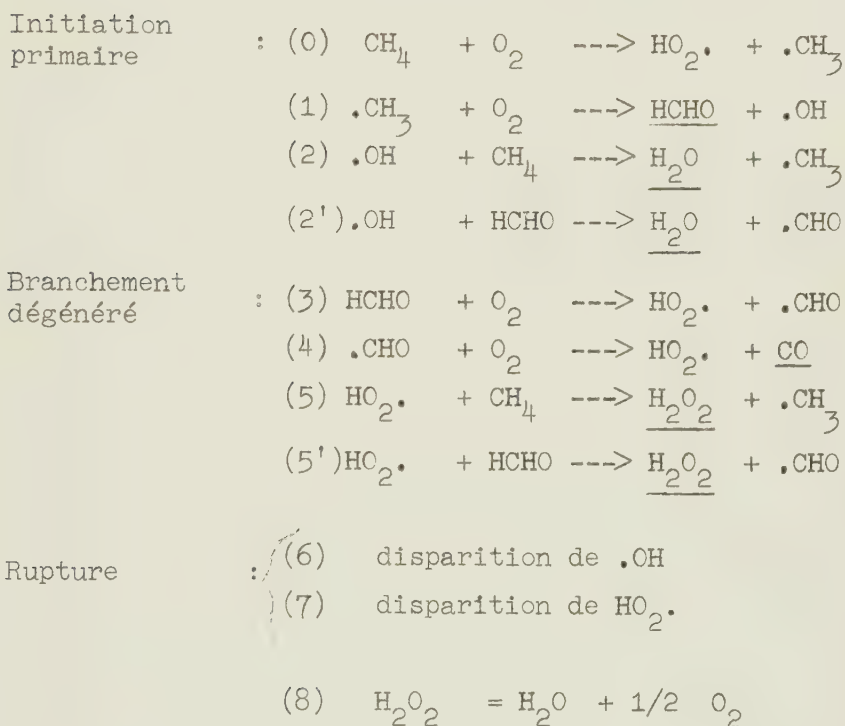
•
° °
°

C O N C L U S I O N S

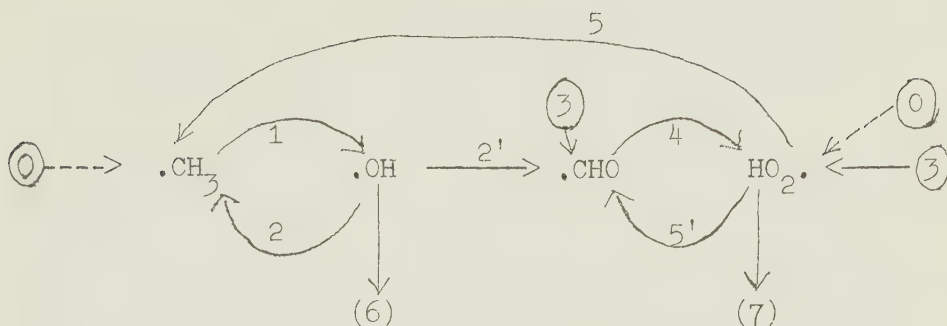
Pour rendre compte de l'ensemble des observations faites antérieurement et des résultats expérimentaux acquis dans le présent travail à propos de l'oxydation lente du méthane vers 450 - 500° C (équation stoechiométrique principale : $\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$), on est conduit à donner de cette réaction la représentation suivante.

C'est une réaction en chaînes, impliquant le formaldéhyde comme produit intermédiaire et les radicaux libres $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CHO}$ et $\text{HO}_2\cdot$ comme porteurs de chaînes.

Mécanisme



Ce mécanisme peut être schématisé comme suit :

Schéma

L'initiation primaire des chaînes est due à un processus bimoléculaire entre CH_4 et O_2 (0). Mais, dès qu'il s'est formé un peu de formaldéhyde, celui-ci donne également naissance à des radicaux libres par réaction bimoléculaire avec l'oxygène (branchement dégénéré (3)) et la vitesse de ce processus (3) devient bientôt très supérieure à celle du processus d'initiation primaire (0). Les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ sont beaucoup moins réactifs que les radicaux $\cdot\text{OH}$ vis à vis des molécules CH_4 et HCHO .

Si une proportion notable des radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ formés aux dépens de HCHO et O_2 (processus (3) et (4)) réagissent en phase gazeuse au lieu d'être détruits (en particulier à la paroi du réacteur), le processus de branchement dégénéré (3) est efficace, la réaction prend une allure auto-accélérée et il se forme de l'eau oxygénée. La rupture des chaînes est due essentiellement à la destruction de radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ (processus (6) et (7)) ; mais il est vraisemblable qu'il disparaît au moins autant et peut être plus de radicaux $\text{HO}_2\cdot$ que de radicaux $\cdot\text{OH}$ lorsque la vitesse d'oxydation du méthane est voisine de sa valeur maximum.

Généralement, la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi du réacteur ; c'est le cas, en particulier, avec des récipients en pyrex (ou en silice).

Le traitement d'un tel réacteur à la vapeur d'eau accélère l'oxydation lente du méthane, parce que l'état de la paroi est alors modifié de telle sorte que son efficacité pour détruire des porteurs de chaînes diminue.

De même, au cours d'une expérience, l'état de la paroi subit une évolution causée, en partie au moins, par l'eau formée ; mais il n'est pas exclu que cette évolution soit due également à l'action d'autres substances (molécules ou radicaux libres). Il en résulte que, dans un réacteur en pyrex (ou en silice), l'allure auto-accélérée de la réaction est due, non seulement au formaldéhyde formé, mais aussi à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une expérience. D'une façon générale, ces deux facteurs auto-accélérateurs interviennent simultanément, mais leur importance relative dépend des conditions opératoires, en particulier de l'état de la paroi avant une manipulation.

Une paroi en pyrex traitée à HF est moins efficace encore qu'une paroi traitée à la vapeur d'eau pour détruire des porteurs de chaînes ; dans un réacteur traité à HF, la rupture des chaînes à la paroi peut même devenir moins importante que la rupture des chaînes en phase gazeuse.

Au contraire, l'efficacité d'une paroi en pyrex (ou en silice) peut être accrue en la recouvrant de certains dépôts (par exemple KCl, PbO, ...).

Des schémas d'oxydation lente du méthane avaient déjà été proposés antérieurement pour expliquer certaines observations.

Notre représentation en rend également compte. Mais, en plus, elle permet d'interpréter des faits inexpliqués jusqu'ici, elle précise certains points et elle coordonne l'ensemble des observations faites. Nous pensons enfin

que cette représentation concilie les opinions de divers auteurs, en particulier les points de vue de EGERTON et SEMENOV.

Les considérations développées dans ce travail montrent que l'oxydation lente du méthane est beaucoup plus complexe que pouvait le laisser croire la représentation symbolique et nécessairement schématique qui a été proposée en 1956 par ENIKOLOPYAN et qui a servi de base de départ à nos recherches.

Le présent travail, qui ne prétend pas clore définitivement le débat, suggère de nouvelles expériences, destinées à vérifier certaines hypothèses ou à éclaircir certains points.

Un phénomène auto-accélérateur assez semblable à celui mis en évidence dans ce travail (évolution de l'état d'une paroi en pyrex (ou en silice) au cours d'une expérience) a été trouvé par PRETTE à propos de l'oxydation lente de l'hydrogène. Ces deux exemples (méthane et hydrogène) montrent qu'il convient de prendre en considération l'évolution éventuelle de l'état de la paroi au cours d'une réaction, cette évolution pouvant d'ailleurs, suivant les cas, contribuer à donner à la réaction, soit une allure auto-accélérée, soit une allure auto-inhibée. Il est possible qu'un tel phénomène intervienne dans des réactions, dont l'allure en fonction du temps est difficile à interpréter.

Enfin, l'influence du traitement à la vapeur d'eau, d'un réacteur en pyrex, sur la vitesse d'oxydation du méthane attire l'attention sur l'intérêt de la technique qui

consiste à traiter la paroi d'un réacteur par un gaz ou une vapeur pour chercher à mettre en évidence un processus hétérogène dans une réaction apparemment homogène.

Ces considérations d'ordre général suggèrent, elles-aussi, de nouvelles recherches.



A N N E X E I

LE DEVELOPPEMENT DES CALCULS DE LA 1ère PARTIE

*
* *
*

A - ETUDE DE LA REPRESENTATION D'ENIKOLOPYAN

La fonction d'ENIKOLOPYAN s'écrit :

$$\theta = 1 + \alpha \frac{e^{(1+\alpha)T} - 1}{e^{(1+\alpha)T} + \alpha}$$

Considérons la fonction :

$$\pi = \int_0^T \left(1 + \alpha \frac{e^{(1+\alpha)t} - 1}{e^{(1+\alpha)t} + \alpha} \right) dt$$

elle vaut :

$$\pi = L_n \frac{(y + \alpha)}{\alpha}$$

où $y = e^{(1+\alpha)T}$

1° - Détermination de l'asymptote de la courbe représentative de $\pi(T)$

Si y tend vers l'infini, π tend vers l'infini, α devient négligeable devant y et π est équivalent à $L_n \frac{y}{\alpha}$

Comme $y = e^{(1+\alpha)T}$

$$\pi \text{ est équivalent à } L_n \left(\frac{e^{(1+\alpha)T}}{\alpha} \right)$$

...

Soit à : $(1 + \alpha)T - L_n \alpha$

Si T tend vers l'infini Π est équivalent à αT (on suppose évidemment α grand devant 1).

On trouve bien ainsi que la tangente de pente maximum a pour pente α .

Cherchons le point d'intersection de la courbe représentative de :

$$\Pi = L_n \frac{(y + \alpha)}{\alpha}$$

et de la droite

$$\Pi = \alpha(T - T_0)$$

On montre qu'il tend vers l'infini si :

$$L_n \alpha = (\alpha + 1) T_0$$

donc

$$T_0 \approx 2,3 \frac{\log \alpha}{\alpha}$$

En ce point on a $y = \alpha$

donc $\theta \approx \frac{\alpha}{2}$

$$\Pi = L_n 2$$

L'équation de l'asymptote à (T) est donc :

$$\Pi = \alpha(T - \frac{2,3 \log \alpha}{\alpha})$$

2° - Comparaison des courbes théoriques avec une courbe expérimentale.

Soit une courbe expérimentale $\Delta p(t)$. Nous pouvons construire sa tangente de pente maximum et déterminer le point où elle coupe l'axe des temps. Soient $w_{\max}$ et t_0 cette pente et ce temps. Π est l'intégrale de $\varrho(T)$: Elle est donc proportionnelle à Δp . Soient donc $w_{\max}$ et t_0 expérimentaux.
On peut construire une infinité de courbes $\Delta \hat{p}(t)$ pour lesquelles :

- $w_{\max}$ représente la pente limite si t tend vers l'infini
- t_0 l'abscisse du point où l'asymptote coupe l'axe des temps ;

Chacune de ces courbes est définie par une valeur du paramètre α .

Construction - α étant donné, on peut calculer π pour toute valeur de T . Pratiquement on fera le calcul pour $n_1 T_0$, $n_2 T_0$, $n_3 T_0$, $n_4 T_0 \dots$ (par exemple 1/10, 1/5, 1/2 ...).

- Il y a une relation de proportionnalité entre

T et t d'une part

π et Δp de l'autre

- t_0 est connu expérimentalement et T_0 se calcule en fonction de α par $T_0 = \frac{2,3 \log \alpha}{\alpha}$, donc la première de ces relations est connue.

- La deuxième découle de la comparaison entre les pentes $w_{\max}$ et α des asymptotes dans les systèmes $\Delta p(t)$ et $\pi(T)$ puisque la pente de l'asymptote à la courbe $\pi(T)$ est α , celle de la courbe $\Delta p(t)$ est $w_{\max}$.

On connaît déjà $\pi(n_1 T_0)$, $\pi(n_2 T_0)$

on en déduit les valeurs de Δp pour chacune de ces fractions de T_0 ; comme à $n_1 T_0$ correspond $n_1 t_0$, le point de la courbe $\Delta p(t)$ est déterminé.

On peut ainsi déterminer la famille de courbes à t_0 , $w_{\max}$ constants et α variable.

La comparaison avec la courbe expérimentale (t_0 , $w_{\max}$) donne une idée de la valeur de α .

Pratiquement la détermination peut s'effectuer à l'aide d'un indice précis :

Soit le point pour lequel $T = \frac{2,3 \log \alpha}{\alpha}$ (T_0)

en ce point $\pi = L_n 2 = 2,3 \log 2 = AN$ (figure 18).

...

La pente de l'asymptote étant α , on a (figure 18) :

$$\frac{OB}{OA} = \alpha$$

$$\text{comme } OA = 2,3 \frac{\log \alpha}{\alpha}$$

$$OB = 2,3 \log \alpha$$

$$\text{d'où } \frac{AN}{OB} = \frac{\log 2}{\log \alpha} = \frac{0,3}{\log \alpha}$$

La comparaison de AN et OB qui sont sur le même axe élimine les erreurs pouvant provenir d'une définition des unités.

On estime ainsi α :

par exemple si α vaut 100 : AN = 15 % OB

α vaut 1 000 : AN = 10 % OB

α vaut 10^6 : AN = 5 % OB

Une construction géométrique permet donc de déterminer $\log \alpha$ lorsque $w_{\max}$, t_0 et la courbe expérimentale $\Delta p(t)$ sont connus.

Remarquons que le point N doit être défini sur la courbe représentant la consommation en méthane et non sur la courbe $\Delta p(t)$. Or nous avons raisonné sur $\Delta p(t)$ ce qui ne change rien dans la mesure où on corrige cette courbe de la quantité de méthane qui a réagi pour donner le formaldéhyde qui existe à un instant t .

Application : Pour l'exemple rapporté par ENIKOLOPYAN et al. (8) on trouve ainsi

$$\log \alpha = 3$$

3 - Calcul de $\log \alpha$, la concentration $x_{\max}$, en formaldéhyde, à l'état stationnaire étant connue.

L'état stationnaire théorique se définit par

$$\frac{dx}{dt} = 0 = a_n - b x_n$$

pour lequel on a donc $x_{\max} = \frac{a}{b}$

...

Soit maintenant un point quelconque de la courbe $\Delta p(t)$;

Il se définit par Θ , T d'une part

w , t de l'autre

et on a toujours par définition de Θ et T

$$\Theta T = \frac{bt}{a} w$$

$$\text{donc } \frac{a}{b} = \frac{tw}{\Theta T}$$

Soit par exemple le point :

$$T = 2,3 \frac{\log \alpha}{\alpha}$$

$$\Theta = \frac{\alpha}{2}$$

On a montré que, en ce point $t = t_o$
et d'autre part $w = \frac{w_{\max}}{2}$

$$\text{donc } \frac{a}{b} = \frac{w_{\max} t_o}{2,3 \log \alpha} = x_{\max}$$

Il faut prendre, dans cette expression, $w_{\max}$ comme une vitesse de consommation de méthane.

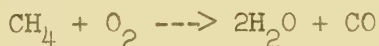
Dans l'exemple rapporté par ENIKOLOPYAN et al. (8)

$$x_{\max} = 0,17 \% \times 235 = 0,4 \text{ mm Hg}$$

$$t_o = 13,5 \text{ minutes}$$

$$w_{\max} = 0,5 \text{ mm Hg d'augmentation de pression par minute.}$$

Comme la réaction s'effectue principalement selon :



$$w_{\max} = 1 \text{ mm Hg de méthane consommé par minute}$$

On trouve donc :

$$\log \alpha = 14,8$$

B - MODIFICATION DE LA REPRESENTATION D'ENIKOLOPYAN :

Les équations de base sont maintenant :

$$\frac{dn}{dt} = w_o + hx - gn = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = an - bnx - h'x \quad (2)$$

$$w = an \quad (3)$$

...

Nous admettons qu'elles se résolvent selon

$$x = \frac{B (e^{At} - 1)}{e^{At} + C}$$

Nous nous proposons d'identifier alors l'expression (2) après y avoir porté $n = f(x)$ tiré de (1).

Nous avons en effet dans les deux membres des termes en e^{2At} , e^{At} , et constants, qu'il suffit d'égaliser

D'où les expressions :

$$I : (a - bB) (w_0 + hB) - gh'B = 0$$

$$II : (Ca + bB)(w_0C - hB) + gCh'B = 0$$

$$III : gBA (C + 1) = (a - bB) (w_0C - hB) + (w_0 + hB) (Ca + bB) - gCh'B + gh'B$$

Le cas limite étudié précédemment correspondait à $h' = 0$

S'il en est ainsi I donne $B = \frac{a}{b}$

Nous allons supposer maintenant que

$$B = \frac{a}{b} (1 + \zeta)$$

En supposant bw_0 petit devant ha c'est-à-dire α grand il vient :

$$\zeta = - \frac{gh'}{ah}$$

$$\text{Posons maintenant } C = \frac{hB}{w_0} (1 + k)$$

Il vient par II :

$$k = \frac{-gh'}{ah}$$

en supposant bw_0 petit devant $ha (1 + k)$.

$$\text{Donc : } C = \frac{ha}{bw_0} \left(1 - \frac{gh'}{ah}\right)^2$$

et finalement, comme $aw_0(C + 1) = gBA$ est une équation qui résulte de III, il vient :

$$A = \frac{ah}{g} \left(1 - \frac{gh'}{ha}\right)$$

si $ha \left(1 - \frac{gh'}{ha}\right)^2$ est grand devant bw_0

...

Il faut remarquer que si on suppose C grand devant 1 toutes les approximations introduites sont à fortiori justifiées.

$$\text{Finalement } w = \frac{a}{g} \left(w_0 + h \left(\frac{a}{b} K \frac{e^{\frac{ah}{g} Kt} - 1}{e^{\frac{ah}{g} Kt} + \alpha K^2} \right) \right)$$

$$\text{avec } K = 1 - \frac{gh'}{ah}, \quad \alpha = \frac{ah}{bw_0}$$

Définissons Q comme :

$$Q = \int_0^t w dt$$

$$\text{Il vient : } Q = \frac{a}{b} L_n \left(\frac{e^{\frac{ah}{g} Kt}}{\alpha K^2 + 1} \right)$$

Nous trouvons donc des résultats qualitativement semblables à ceux de l'annexe I - A. Le calcul, conduit comme dans l'annexe I - A montre que l'asymptote est la droite d'équation :

$$Y = \frac{aw_0}{g} \alpha Kt - \frac{a}{b} L_n (\alpha K^2 + 1)$$

Donc le point où l'asymptote coupe l'axe des temps est tel que

$$e^{\frac{ah}{g} Kt} = \alpha K^2$$

et en ce point :

$$Q = \frac{a}{b} L_n 2 = AN \quad (\text{figure 18})$$

$$w = \frac{w_{\max}}{2}$$

$$\text{D'autre part : } |OB| = \frac{a}{b} L_n \alpha K^2 + 1 \neq \frac{a}{b} L_n \alpha K^2$$

(ordonnée à l'origine de l'asymptote).

Nous avons donc maintenant :

...

$$\frac{AN}{OB} = \frac{0,3}{\log \alpha K^2}$$

et
$$\frac{a}{b} = \frac{w_{\max} t_o}{2,3 \log \alpha K^2}$$

Tandis que $x_{\max} = \frac{a}{b} K$

$x_{\max}$ n'est plus égal à $\frac{a}{b}$, ce qui élimine la contradiction relevée précédemment.

D'autre part il résulte des équations précédentes :

$$w_{\max} = \frac{a}{g} h \frac{a}{b} K = \frac{aw_o}{g} \alpha K$$

$$t_o = \frac{L \alpha K^2}{\frac{ah}{g} K} = \frac{g}{bw_o} \frac{L \alpha K^2}{\alpha K}$$

Avec les notations Θ , T introduites par ENIKOLAPYAN nous écrivons :

$$\Theta = 1 + \alpha K \frac{e^{K \alpha T} - 1}{e^{K \alpha T} + K^2 \alpha}$$

$$\begin{array}{c} \circ \\ \bullet \quad \circ \\ \circ \end{array}$$

A N N E X E II

-:-:-

ETUDE COMPAREE DES
DIVERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

-:-

Cette annexe comprend deux parties ; dans la première nous rassemblons un certain nombre de résultats concernant des déterminations de grandeurs considérées classiquement comme représentatives de la cinétique d'une réaction (énergie d'activation, ordre ..) ; dans la seconde, nous recherchons dans quelle mesure les résultats des différents auteurs et les nôtres sont en accord avec la représentation établie à la fin de la première partie de notre travail.

Il faut bien noter dans l'un comme dans l'autre cas, qu'il n'est pas possible de tenir compte des résultats de tous les auteurs, par suite de leur grande irreproductibilité, imputable, comme nous l'avons montré, à des variations de l'état de surface. Plutôt que de présenter une foule de résultats apparemment contradictoires, nous avons préféré nous borner à examiner un certain nombre de travaux et d'essayer de comprendre pourquoi leurs résultats diffèrent, ce que nous avons cherché à expliquer dans la 3ème partie de notre travail.

Nous avons rejeté cette étude en annexe car nous avons considéré qu'elle ne constituait pas un élément essentiel du raisonnement.

I LES CARACTERISTIQUES DE LA REACTION1) L'énergie d'activation

Il s'agira, dans ce qui suit, uniquement de l'énergie

d'activation globale, rendant compte des variations de la vitesse maximum avec la température. Nous n'avons pas retenu d'autres déterminations, comme celles qui rendent compte des variations de l'inverse du temps nécessaire pour aboutir à un certain avancement.

Ces énergies d'activation ont été déterminées pour des températures comprises entre 350 et 550°C.

Auteur	Référence	E _{Kcal}	Réacteur
Vanpee	3(p -93)	95,5	Pyrex
D'après Bone et Allum par Semenov (1935)	16	92	Silice
Fort et Hinshelwood	17	61,5	Silice
Egerton et Coll.	19	60,8	Pyrex
Nos résultats		58 à 63	Pyrex S/V 0,6 à 1 cm ⁻¹
Hoare et Walsh	20	58	Silice recouverte de Pb O
Egerton et Coll.	19	50,3	Pyrex traité à F H vieilli
Egerton et Coll.	19	45	Silice (traitée ou non à F H)
Enikolopyan et Al.	8- 9	44 - 46	Silice traitée à F H
Nos résultats		45	Silice
Egerton et Coll.	18	29 à 40,8	Pyrex traité à F H
Egerton et Coll.	19	39 à 42	Pyrex traité à F H
Hoare et Walsh	20	25	Silice traitée à F H

Il semble que dans un récipient en pyrex, de nombreux auteurs trouvent une énergie d'activation voisine de 60 Kcal. Cette énergie d'activation diminue lorsque le réacteur est traité à F H. Nous interprétons ce fait dans la 3ème partie de notre travail.

Il semble en outre que l'énergie d'activation et la vitesse puissent toutes deux diminuer lorsqu'on passe d'un réacteur en pyrex à un autre. C'est le cas de nos réacteurs en silice et semble-t-il de réacteurs en pyrex traités à Cl K (expériences non rapportées ici). Peut-être cela est-il dû à une influence relativement forte de la température sur l'évolution de la paroi du réacteur, ce qui amènerait à conférer une énergie d'activation apparente assez élevée au processus de rupture.

Les chiffres de 95 et 92 Kcal trouvés par Vanpee et Semenov (à partir des travaux de Bone et Allum) sont obtenus à plus basse température et peut-être à une époque où les expérimentateurs ne pouvaient être suffisamment maîtres de la reproductibilité de leurs résultats.

2) L'ordre global de la réaction

Nous considérons sous ce vocable la façon dont varie la vitesse maximum en fonction de la pression totale initiale selon :

$$w_{\max} = k P_o^n$$

pour un mélange donné.

Nous nous bornons comme précédemment à des températures comprises entre 350 et 550°C.

Auteurs	Références	n	Réacteurs
Norrish et Foord	25	4,2 à 3,7	Tubes de pyrex de 7,5 à 37,5 mm de diamètre
"		4	silice diamètre 23 mm
Vanpee	3 (p - 93)	3,9	Pyrex
Nos résultats		environ 4	Pyrex
Egerton et Coll.	19	3,9	Pyrex
"	"	3,2	Pyrex traité à H F et vieilli
"	"	2,2 à 2,4	Pyrex traité à H F
"	"	2,2	Silice

L'ordre est environ 4 dans le pyrex. Il descend vers 2,3 lorsque le pyrex est traité à H F.

3) Influence de la composition du mélange gazeux

Les auteurs sont d'accord pour reconnaître que la vitesse dépend davantage de la pression de méthane que de celle d'oxygène tout au moins vers 500° car pour des hautes températures (au delà de 600°) il semble que l'inverse se produise (3;35).

Il faut noter que certains auteurs déterminent l'influence de la concentration du mélange gazeux en cherchant quel est le mélange le plus réactif.

Sous ce point de vue si l'on a : $w_{\max} = k (\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$

le mélange le plus réactif est $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

D'après un certain nombre d'auteurs : Norrish et Foord (25), Bone et Allum (16), Egerton et Coll. (18) on aurait ainsi un ordre double par rapport au méthane que par rapport à l'oxygène.

Nous pouvons, compte tenu des écarts déjà constatés par ailleurs entre les résultats des différents auteurs, admettre que l'expression :

$$w_{\max} = k (\text{CH}_4)_o^2 (\text{O}_2)_o$$

n'est pas en contradiction avec les résultats expérimentaux. (Notons d'ailleurs que chez Egerton et Coll. (18) qui utilisent des réacteurs en pyrex traité à H F il se peut qu'on ait $(\text{CH}_4)_o \cdot (\text{O}_2)_o^{1/2}$ ou $(\text{CH}_4)_o^{3/2} (\text{O}_2)_o^{1/2}$, puisque l'ordre total n'est alors pas supérieur à 2,2 - 2,4 et que les auteurs se bornent à constater que le mélange $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ est plus réactif que $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ et $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$).

Comme, par ailleurs, l'ordre global est 4, dans le pyrex tout au moins, on aurait finalement, en gros :

$$w_{\max} = k (\text{CH}_4)_o^2 (\text{O}_2)_o P_o$$

II - CONFRONTATION DE LA REPRESENTATION SYMBOLIQUE DE LA 1ERE PARTIE A L'EXPERIENCE

Nous considérerons, dans ce qui suit, la représentation d'Enikolopyan comme un cas particulier, pour lequel $K = 1$, de celle que nous avons établi ensuite.

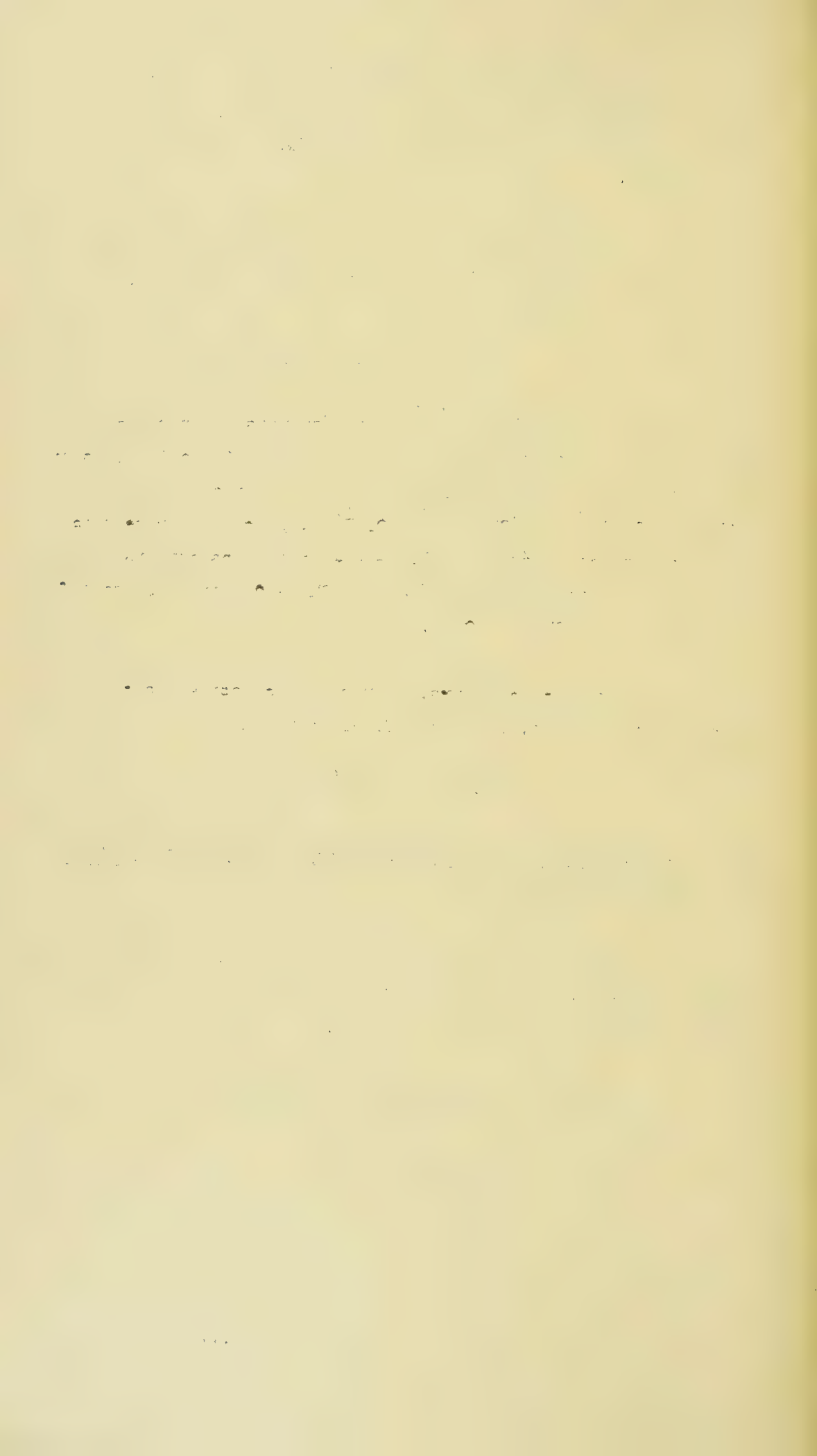
1) Conséquences cinétiques immédiates

On a vu (1ère partie) que :

$$w = a n$$

$$w_o + h x - g n = 0$$

...



$$\text{d'où} \quad w = \frac{ah}{g} x$$

$$\text{et si } K = 1, \quad x = \frac{a}{b} \quad \text{d'où :}$$

$$w = \frac{a^2 h}{gb}$$

Pour parvenir là on a adopté une écriture symbolique telle qu'il est illusoire de vouloir chiffrer exactement les énergies d'activation des processus. Mais on doit s'attendre (5) aux ordres de grandeurs suivants :

a :	E = 10 à 20 Kcal
h	30 "
b	2 à 10 "
g	0 (rupture)

de sorte que l'énergie d'activation globale doit être comprise entre 45 et 60 Kcal.

On peut dire que ce résultat est concordant avec l'expérience.

De même, on s'attend normalement à ce que :

a soit proportionnel à CH_4 : ($w = an$ représente la vitesse d'attaque de CH_4 par les radicaux de concentration n)

h soit proportionnel à O_2 : (hx représente la vitesse d'attaque de HCHO pour donner un branchement)

g soit inversement proportionnel à la pression totale ($\frac{2}{n}$)

b soit une constante de vitesse, non proportionnelle à une quelconque concentration (bnx représente la vitesse d'attaque de HCHO (x) par les radicaux (n)).

Si il en est ainsi, w est proportionnel à $(\text{CH}_4)^2 (\text{O}_2) P$ et c'est bien effectivement ce qu'on semble trouver expérimentalement.

2) Variation de la concentration maximum en formaldéhyde avec les conditions expérimentales

On a normalement : $x_{\text{max}} = \frac{a}{b} K$

avec $K = 1 - \frac{gh'}{ah}$

a) Influence de la température

Si la température augmente, a augmente plus que b et K augmente donc on s'attend à ce que HCHO_{max} augmente.

- Les auteurs russes (8 - 9) trouvent bien qu'il en est ainsi.
- D'après Bone et Gardner (13) HCHO_{max} passe de 0,18 à 0,25 % lorsque la température s'élève de 390 à 420°
- Par contre pour Egerton et Coll. (18) elle diminue, mais pas considérablement, passant par exemple de 0,37 % à 0,40 % si la température passe de 480° à 460° (dans un récipient en pyrex traité à H F). Cette diminution est faible et l'on ne saurait en tirer argument.
- Nous avons, quant à nous, trouvé que la concentration maximum en formaldéhyde s'élève légèrement si la température augmente. :

elle passe de 0,26 % à 0,28 % lorsque θ s'élève de 450 à 475° (400 mm $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, ballon en pyrex, non traité, de 600 cc).

b) Influence de la pression et des concentrations

a est proportionnel à CH_4 et $K = 1 - \frac{gh'}{ah}$ augmente si la pression augmente.

On peut, en gros, s'attendre à ce que $\frac{(\text{HCHO})_{\text{max}}}{(\text{CH}_4)_0}$ soit indépendant de la pression, dès que celle-ci a atteint une certaine valeur.

- D'après les auteurs russes (8 - 9) l'introduction d'une certaine pression d'azote n'a pas d'influence
- D'après Egerton et Coll. (18) la concentration $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ passe de 0,24 % à 0,30 % si la pression du mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ passe de 100 à 350 mm à 500°, mais ce n'est pas systématique.

c) Influence de la paroi du réacteur

Nous avons vu que l'on a $\text{HCHO}_{\text{max}} = \frac{a}{b} K$,

et si $K = 1$, comme a et b sont des constantes de vitesses de processus de propagation $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ est indépendant de l'état de la paroi du réacteur et de son étendue ;
par contre si K est différent de 1 il est égal à

$$1 - \frac{gh'}{ah}$$

et on s'attend normalement à ce que, g augmentant si S/V augmente, K diminue.

Donc si $K = 1$ $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ est indépendant de la paroi

$K \neq 1$ $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ diminue lorsque la paroi devient plus active ou augmente en étendue

- D'après les auteurs russes (9) $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ est indépendant du rapport S/V (silice traitée à H F,

réaction effectuée en présence de NO_2).

Or précisément, d'après ces auteurs (8) on avait été amené à supposer que K était différent de 1 ($K = 0,2$) et dans ces conditions on devrait observer une importance assez considérable de S/V sur la concentration maximum en formaldéhyde. En réalité il ne s'agit pas du même travail et peut-être la présence de NO_2 explique-t-elle que l'on ait changé de régime.

- D'après Bone et Gardner (12) lorsque S/V augmente HCHO_{max} diminue :

S/V (cm^{-1})	% HCHO_{max}	Vitesse proportionnelle à
0,8	0,25	0,68
1,2	0,17	0,35
1,6	0,14	0,28

(420° C 1 atm $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$, quartz)

- D'après Egerton et Coll. (19) on note :

- faible effet de S/V pour un réacteur en pyrex traité à H F :

$$\begin{array}{ccc} \text{S/V} = 0,8 & \text{HCHO} & 0,33 \\ 2 & \text{" max} & 0,30 \end{array}$$

(mais dans ce cas la vitesse elle aussi est peu influencée)

- si on traite le réacteur à ClK, la vitesse et la concentration max en formaldéhyde diminuent (la vitesse diminue d'ailleurs relati-

vement plus)

Avec un traitement à la potasse la réaction disparaît à peu près

- D'après nos résultats :

Conditions	S/V (cm^{-1})	HCHO _{max}
400 mm Hg $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ 450 ° réacteur en pyrex	0,8	0,22 %
	0,6	0,26 %
400 mm Hg $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ 500 ° réacteur en pyrex	0,8	0,28 %
	2,4	0,13 %

Il semble donc dans l'ensemble que les résultats soient compatibles avec la théorie mais si $K \neq 1$.

3) Variations de α et K avec les conditions expérimentales

Nous avons calculé α et K d'après les résultats expérimentaux de divers auteurs :

a) Bone et Gardner (12)

$S/V_{cm} - 1$	$\log \alpha K^2$	K	α
0,8	2	0,4	600
1,2	3,5	0,4	18 000
1,6	6	0,6	$2,3 \cdot 10^6$

(760 mm Hg $2CH_4 + O_2$ 420° , quartz)

b) Vanpee (3)

$$\log \alpha K^2 = 2 \quad \underline{K = 1} \quad \alpha = 100$$

(300 mm $2CH_4 + O_2$
 525°
 quartz, (ballon de 1 300 cc)

c) Egerton

$$\log \alpha K^2 = 2 \quad \underline{K = 0,15} \quad \underline{\alpha = 5\,000}$$

(250 mm $CH_4 + 2O_2$
 460°
 pyrex traité à H F

Pas de variation significative
 avec la pression ou la température

Si l'on se rapporte à la théorie, on voit que :

$$\alpha = \frac{ah}{bw_0}$$

$$K = 1 - \frac{gh'}{ah}$$

ce qui montre (cf 1ère et 2ème parties) que :

...

α - est normalement indépendant du rapport S/V

- diminue probablement un peu si la température augmente (à cause de w_0 en dénominateur)

K - augmente si la température augmente

- diminue si l'activité ou l'étendue de la paroi augmente

Les résultats de Bone et Gardner que nous présentons plus haut semblent donc en contradiction avec ces prévisions théoriques mais notons le n'ont pas été obtenus pour cela : on peut toujours soupçonner qu'une cause d'irreproductibilité ait échappé à ces auteurs.

Nous avons réalisé des expériences qui nous ont conduit aux courbes de la fig. 19 et ont, en outre, donné les résultats suivants :

courbe:	S/V_{cm}^{-1}	$HCHO_{max}$	$\log \alpha K^2$	K	α
1	0,8	0,28 %	1,3	0,2	450
2	2,4	0,13 %	1,2	0,2	380

(400 mm, $2CH_4 + O_2$, 475° , récipients en pyrex)

Il semble donc, à priori, que :

- K est différent de 1, et en même temps, ce qui est prévisible, $HCHO_{max}$ diminue si S/V augmente.
- Lorsque S/V augmente, K n'est pas modifié pratiquement et α diminue un peu, ce qui semble contradictoire.

Mais la façon dont sont déterminés α et K impose que l'on ne prenne pas garde à de si faibles variations. Il faudrait un écart d'au moins 1 à 2 puissances de 10 (comme celui constaté chez Bone et Gardner) pour qu'on puisse tirer argument contre la représentation symbolique.

Nous devons donc conclure de cette étude des variations de α et K avec les conditions expérimentales qu'il ne semble pas apparaître de fait nettement contraire à la théorie établie dans la 1ère partie.

4) Etablissement de la concentration en formaldéhyde

D'après la théorie établie dans la 1ère partie on doit observer une variation de (HCHO) en fonction de t qui, au début, tout au moins, est exponentielle, et finalement on doit avoir une courbe voisine de celle de la fig. 20.

Pour comparer les courbes expérimentales à cette courbe théorique nous avons retenu les critères suivants :

- Variation exponentielle ou non, de HCHO en fonction du temps, au tout début de la réaction
- La concentration max en HCHO est-elle atteinte avant, en même temps ou après le maximum de vitesse ? (théoriquement en même temps)
- D'après les auteurs russes (fig. 20) (8) l'expérience vérifie la théorie, en ces deux points.
- Pour Bone et Gardner (12) (fig. 21)
 - augmentation exponentielle de (HCHO) (t) en début de réaction
 - concentration stationnaire en HCHO obtenue avant la vitesse maximum

- Pour Egerton (¹⁸" - ¹⁹") (fig. 22)

- augmentation à peu près linéaire de $(\text{HCHO})(t)$
(de même chez Slotin et Style (23) (fig. 23)

- HCHO_{max} et w_{max} à peu près simultanés

Cependant chez ces deux auteurs l'avancement pour lequel sont obtenues $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ et w_{max} est assez grand (20 à 30 % chez Egerton et davantage chez Slotin et Style)

- D'après nos résultats .

(400 mm Hg
 $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$
460°
ballon en pyrex de 250 cc)

au bout de	1 minute	$\text{HCHO} =$	0,0056 %
"	2 "	"	0,023 %
"	14 "	"	0,28 % (max atteint)

La courbe de la fig. 24 représente les variations de HCHO dans un domaine plus étendu.

On constate donc que l'augmentation de la concentration en HCHO n'est pas linéaire ; elle ne semble pas exponentielle non plus. Notons cependant qu'avec $\alpha = 50$ on rendrait à peu près compte de la forme de cette courbe. Il faudrait en même temps $\alpha = 100$ pour rendre compte de $\Delta p(t)$ alors que α calculé au moyen de HCHO_{max} serait de l'ordre de 1 000.

Il n'y a donc pas, là non plus, de fait significatif à opposer à la représentation symbolique, avec $K \neq 1$, ces valeurs de α n'étant pas suffisamment distinctes.

nous l'expliquerons plus loin d'augmenter encore le nombre d'unités de mesure.

A - Unité de réaction et de mesure

Le réacteur est un ballon de 250 cc muni en son fond d'un doigt de gant servant à l'introduction d'un thermocouple. Il est en liaison : (fig. 26)

- avec les autres unités
- avec un manomètre à mercure, permettant de connaître les pressions des gaz introduits
- avec un manomètre différentiel à phtalate de butyle, instrument de mesure essentiel ; ce corps a été choisi par suite de sa faible tension de vapeur et de sa densité à peu près égale à celle de l'eau
- avec les ampoules de prise d'essai
- avec les robinets d'introduction d'additions diverses (eau, formaldéhyde ...).

Il est contenu dans un four électrique maintenu à température constante à l'aide d'un régulateur potentiométrique MECI. La température est suivie pendant une manipulation à l'aide d'un pyromètre potentiométrique (type E.S.P.M. MECI). Le thermocouple de régulation est distinct du thermocouple de mesure : celui-ci est placé dans le doigt du gant, le premier à l'extérieur du réacteur. Afin d'homogénéiser la température le réacteur est enfermé dans un caisson métallique ; les conduites entre le réacteur et le manomètre à phtalate sont portées vers 70° par un cordon chauffant pour éviter les condensations d'eau.

Variante : Nos robinets sont graissés à la graisse Apiezon N ou T et pour nous assurer que ce produit n'a pas d'influence sur la réaction (par lui-même ou par ce qu'il pourrait absorber) nous avons réalisé un montage dans lequel les trois

robinets près du four (R 1, R 2, R 3) avaient été remplacés par des vannes à mercure. Ces dernières (fig. 27) avaient été étudiées de manière à supporter une différence de pression de plusieurs cm de Hg entre les deux branches. Dans ce cas, les impuretés condensables qui pouvaient provenir du reste de l'appareil ou des gaz eux mêmes étaient retenues dans un piège en serpentin monté juste avant les vannes et maintenu :

- entre les manipulations, dans l'azote liquide
- pendant les manipulations dans un bain dont la température était de l'ordre de -140° (éther de pétrole solide-liquide)

Données numériques :

- volume mort : de l'ordre de 7 %
- variation de la température au cours d'une manipulation : de l'ordre de $0,8^{\circ}$

Gradient de température dans le réacteur : 1 à 2°

B - Unité de vide :

Elle comprend une pompe à palettes et une pompe à diffusion à vapeur de mercure montées en série. La pression est mesurée à l'aide d'un MacLeod établi de manière à ce que 1 cm de longueur du capillaire de la chambre de compression corresponde à un dix millième du volume de celle-ci.

C - Unité de préparation des gaz purs :

Le méthane est du méthane "Phillips pure grade". Il est introduit dans l'appareil par piègeage dans l'azote liquide. Cette unité est établie de manière :

- à ce que l'on puisse y faire le vide
- à ce que l'on puisse distiller un gaz entre deux pièges

- à ce que l'on puisse y stocker un volume important de gaz (10 litres).

Les gaz sont purifiés de la manière suivante : le gaz étant piégé dans l'azote liquide on pompe plusieurs fois, pour éliminer les impuretés volatiles, on utilise la fraction suivante et élimine le reste ce qui évite d'employer les impuretés "lourdes" comme l'eau, le gaz carbonique ou les hydrocarbures supérieurs.

D - Unité de mélange :

Les mélanges utilisés contiennent généralement 2 parties de méthane pour une d'oxygène. Ils sont réalisés dans un ensemble comprenant :

- une pompe de circulation, à piston magnétique enrobé dans le verre et commandé, de l'extérieur par une bobine entraînée par un moteur. Un jeu de quatre soupapes en verre permet de rendre cette pompe à double effet.
- deux ballons de 6 litres servant de stock
- les arrivées et départs de gaz

Ce circuit, naturellement, comprend un minimum d'espaces morts.

E - Unité de dessiccation poussée :

Lorsque nous nous sommes rendus compte de l'importance de l'action des traces d'eau sur la réaction nous avons éprouvé le besoin de disposer d'un ensemble de dessiccation permettant d'effectuer des additions de gaz particulièrement bien desséchés. Cet ensemble comprend :

- un barboteur à acide sulfurique
- un barboteur à solution de potasse

- une colonne de potasse solide
- une colonne d'anhydride
- un piège en serpentin, de gros diamètre (15 mm) rempli de billes de verre, et pouvant être maintenu dans l'oxygène (ou l'azote) liquide.

Mode opératoire :

Le mélange gazeux étant fabriqué il est distribué dans tout l'appareil par une rampe prévue à cet effet. Un réacteur étant bien dégazé, on y introduit alors la pression voulue de ce mélange, on isole le réacteur du reste de l'appareil, on le met en relation avec le manomètre différentiel disposé en position mesure, et on suit la variation de la pression en fonction du temps. En même temps de manière à pouvoir faire les corrections souhaitables on suit la température au centre du réacteur. Lorsque la réaction est achevée on pompe, isole le réacteur du manomètre à phtalate du butyle et on dégaze le temps voulu.

Il est à noter que lorsque plusieurs réacteurs sont utilisés et qu'on ne dispose que d'une unité de vide ces opérations peuvent devenir malaisées par suite du grand nombre des fausses manoeuvres possibles. C'est pourquoi nous préconisons l'emploi dans un tel cas de deux stations de vide banalisées:

- l'une employée aux dégazages
- l'autre servant uniquement au moment de la manipulation, sur l'un quelconque des réacteurs.

II - DOSAGE DU FORMALDEHYDE :

Nous avons reconnu au long de ce travail la nécessité de disposer d'un procédé de dosage de formaldéhyde qui soit suffisamment sensible. En outre lorsque nous avons com-

mencé cette étude nous avons utilisé, comme catalyseur de la réaction d'oxydation du méthane, le peroxyde d'azote (NO_2) et il était nécessaire de disposer d'un procédé de dosage pouvant fonctionner en présence de ce corps. Parmi les procédés existant à l'époque (1956) c'est la méthode de SHRYVER (36) qui donnait le plus satisfaction. Elle consiste à :

- oxyder en milieu neutre la phénylhydrazine en présence de formaldéhyde ;
- passer en milieu acide. Il se forme alors une coloration rouge.

Néanmoins ce procédé présentait les inconvénients suivants :

- il est un peu sensible aux nitrites (donc à NO_2)
- il est assez délicat à réaliser (la 2ème opération doit en particulier s'effectuer dans la glace).

C'est pourquoi nous avons cherché à modifier ce procédé. Le fait qui a servi de base à nos recherches est le suivant : la coloration formée est rouge en milieu très acide, incolore en milieu neutre et rouge en milieu très basique.

Nous avons donc songé à réaliser la réaction en milieu basique ce qui aurait l'avantage de la rendre moins sensible à la présence de nitrites.

Il est alors apparu que dans ces conditions l'air est un oxydant suffisant pour réaliser la première phase de la réaction qu'il devient inutile de séparer de la seconde.

Le mode opératoire est alors le suivant :

à la prise d'essai (1 à 2 cc) on ajoute 1 cc d'une solution à 2 % de chlorhydrate de phénylhydrazine, 6 cc d'une solution de potasse à 500 gr/litre, on étend à volume constant

(10 cc) et on laisse stationner $3/4$ d'heure. Puis on mesure la densité optique de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde 5120 Å (s'il le faut après une dilution intermédiaire).

Ce procédé donne satisfaction, à condition :

- de tenir compte d'un témoin, c'est-à-dire de déterminer la densité optique d'une solution obtenue comme précédemment mais en absence de formaldéhyde ;
- de s'arranger pour que ce témoin soit à peu près reproductible c'est-à-dire :
 - de respecter le mode opératoire choisi une fois pour toutes
 - d'éviter que la solution potassique soit en présence de trop grandes quantités d'air (celui qui est dissout dans la solution suffit à réaliser l'oxydation de la phénylhydrazine qui peut par ailleurs s'oxyder de façon très complexe en donnant des colorations jaune à rouge).
 - d'éviter soigneusement le voisinage de formaldéhyde,

Données numériques :

$0,9 \cdot 10^{-7}$ gr de HCHO par cc donne une lecture de 0,100 en densité optique et on peut compter estimer cette quantité à 5 % près. Le procédé est 3 à 4 fois plus sensible que le procédé à l'acide chromotrope, employé couramment jusqu'ici.

Mise en solution du formaldéhyde :

Il est assez difficile d'effectuer un dosage correct du formaldéhyde lorsqu'on part d'un échantillon gazeux car :

...

- il peut arriver que ce formaldéhyde ne passe pas complètement en solution (probablement parce qu'il est en partie polymérisé dans l'appareil même)
- la solution obtenue peut contenir du polymère qui ne se dose pas par le procédé colorimétrique.

Pour ces raisons nous avons utilisé la méthode suivante :

- l'échantillon gazeux est recueilli dans une ampoule que l'on scelle.
- la pointe de l'ampoule est cassée sur la cuve à eau ; l'eau la remplit presque totalement car il y régnait une pression de 100 à 200 mm Hg
- on agite, évacue la presque totalité du liquide ; en chauffant ce qui reste, jusqu'à sec et en recueillant la vapeur dans le reste du liquide, on entraîne la quasi totalité du formaldéhyde (au moins 97 %).

°
° °
°

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-

- (1) B. Lewis et G. Von Elbe - Combustion, Flames and Explosions of Gases - Ac. Press N. Y. 1951
- (2) F. S. Dainton - Chain Reactions - Methuen Londres 1956
- (3) M. Vanpee - Thèse Louvain 1956
- (4) N. N. Semenov - Chemical Kinetics and Chain Reactions - Oxford 1935
- (5) N. N. Semenov - Some Problems of Chemical Kinetics and reactivity Volumes I et II - Pergamon Londres 1958-59
- (6) N. N. Semenov - Mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures simples - Chimie et Industrie 79 1958 3-10
- (7) N. S. Enikolopyan - J. Chim. Phys. U. R. S. S. 30 1956 p. 769-783
- (8) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandian - J. Chim. Phys. U. R. S. S. 31 1957 p. 851-864
- (9) N. S. Enikolopyan, G. V. Korolev et G. P. Savouchkine - J. Chim. Phys. U. R. S. S. 31 1957 p. 865-873
- (10) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan et A. B. Nalbandian - J. Chim. Phys. U. R. S. S. 30 1956 p. 789-810
- (11) A. A. Anisonjan et al. Gaz. Prom. - Juin 1957 p. 32
- (12) W. A. Bone et J. B. Gardner - P. R. S. 154 A 1936 p. 297
- (13) W. A. Bone et J. B. Gardner - P. R. S. 154 A 1936 p. 319
- (14) D. M. Newitt et D. E. Haffner - P. R. S. 134 A 1932 p. 591
- (15) D. M. Newitt et J. B. Gardner - P. R. S. 154 A 1936 p. 329
- (16) W. A. Bone et R. E. Allum - P. R. S. 134 A 1932 p. 578
- (17) R. Fort et C. N. Hinshelwood - P. R. S. 129 A 1930 p. 284
- (18) A. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja - P. R. S. 235 A 1956 p. 158
- (19) A. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja - Combustion and Flame 1 1957 p. 25

...

- (20) D. E. Hoare et A. D. Walsh - P. R. S. 215 1952 p. 454
- (21) D. E. Hoare - T. F. S. 49 1953 p. 628
- (22) D. E. Hoare, A. D. Walsh - 5ème symposium de Combustion - Reinhold N. Y. 1955
- (23) L. Slotin, D. W. G. Style - T. F. S. 35 1939 p. 420
- (24) M. Vanpee, Ann Min Belg - 47 1948 p. 111
- (25) R. G. W. Norrish et S. G. Foord - P. R. S. 157 A 1936 p. 503
- (26) M. Prettre - J. Chim. Phys. 33 1936 p. 184
- (27) R. Mari, M. Niclaude et M. Dzierzynski - Bull. Soc. Chim. - Fév. 60 p. 215
- (28) R. Mari, M. Niclaude et M. Dzierzynski - Bull. Soc. Chim. - sous presse
- (29) R. Mari, M. Niclaude - Bull. Soc. Chim. - sous presse
- (30) A. M. Markevitch et L. F. Philippova - J. Chim. Phys. U. R. S. S. 31 1957 p. 2 649
- (31) D. E. Hoare, J. B. Protheroe et A. D. Walsh - Nature 182 1958 p. 654 - T. F. S. 55 1959 p. 548-57
- (32) P. A. Giguère et I. D. Liu - Can. J. Chem. 35 1957 p. 283-94
- (33) C. K. Mc Lane - J. Chem. Phys. 17 1949 p. 379
- (34) Scatterfield et Stein - J. Phys. Chem. 61 1957 p. 537
- (35) Ellington, M. Magee - J. A. C. S. 81 p. 278-81
- (36) S. B. Schryver - P. R. S. 82 B 1910 p. 226

°
° °
°

- Deuxième Thèse -

POSSIBILITES D'APPLICATION
DU CALCUL ANALOGIQUE EN CINETIQUE CHIMIQUE

-:-

Vu et approuvé

Nancy, le 29 Sept 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. URION

Vu et Permis d'imprimer

Nancy, le 29 Sept 1960

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. MBS

